

# Thermoelektrische Eigenschaften von Zintl-Verbindungen des Typs $ATMTt$ und $ATM_2Tt_2$

Thermoelectric Properties of Zintl compounds of the type  $ATMTt$  and  $ATM_2Tt_2$

Zur Erlangung des akademischen Grades Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation von Dipl.-Ing. Matthias Edgar Möller aus Fulda

Tag der Einreichung: 15.10.2018, Tag der Prüfung: 10.12.2018

Darmstadt — D 17

1. Gutachterin: Prof. Dr. Barbara Albert
2. Gutachter: Prof. Dr. Jörg J. Schneider



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

Fachbereich Chemie  
Eduard-Zintl-Institut für Anorganische  
und Physikalische Chemie

Thermoelektrische Eigenschaften von Zintl-Verbindungen des Typs  $ATMTt$  und  $ATM_2Tt_2$   
Thermoelectric Properties of Zintl compounds of the type  $ATMTt$  and  $ATM_2Tt_2$

Genehmigte Dissertation von Dipl.-Ing. Matthias Edgar Möller aus Fulda

1. Gutachterin: Prof. Dr. Barbara Albert
2. Gutachter: Prof. Dr. Jörg J. Schneider

Tag der Einreichung: 15.10.2018

Tag der Prüfung: 10.12.2018

Darmstadt — D 17

Bitte zitieren Sie dieses Dokument als:

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-84475

URL: <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/id/eprint/8447>

Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints,

E-Publishing-Service der TU Darmstadt

<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>


[tuprints@ulb.tu-darmstadt.de](mailto:tuprints@ulb.tu-darmstadt.de)



Die Veröffentlichung steht unter folgender Creative Commons Lizenz:

Namensnennung - Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International

<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>



---

Für meine Familie

---





---

# Erklärung zur Dissertation

Hiermit versichere ich, die vorliegende Dissertation ohne Hilfe Dritter nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Darmstadt, den 20. Februar 2019

---

(M. Möller)

---

---

*“Wer noch nie einen Fehler gemacht hat, hat sich noch nie an etwas Neuem versucht.”*

Albert Einstein (1879 – 1955)

---

---

# Danksagung

Ich danke Prof. Dr. Barbara Albert für die Möglichkeit in ihrem Arbeitskreis die Dissertationsschrift zum Thema thermoelektrischer Energieumwandlung anzufertigen. Ihre Expertise war eine große Bereicherung. Mein besonderer Dank gilt ihr für die fortlaufende Unterstützung insbesondere in der Endphase meiner Promotion.

Mein Dank gilt

Dr. Kathrin Hofmann für die unentwegte Unterstützung und Beratung in allen fachlichen Bereichen,

Rita Klemens und Dr. Gerhard Cordier für die regen Diskussionen sowie die Durchführung und Auswertung von Messungen der Röntgendiffraktometrie,

Dr. Johannes de Boor für die Durchführung von Verdichtungen und thermoelektrischen Messungen von  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$  und ihren Derivaten sowie für die komplexen Berechnungen der  $zT$ -Werte von  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$  und  $\text{SrZnSn}$ ,

Prof. Dr. Olivier Guillon für die Möglichkeit die FAST-Anlage zu nutzen,

Prof. Dr. Yuri Grin für die Möglichkeit die Laborumgebung des Max-Planck-Instituts zu nutzen,

Dr. Benjamin Balke für die Durchführung von Hall-Messungen,

den Kolleginnen und Kollegen der Universität Gießen, des Max-Planck-Instituts für Chemische Physik fester Stoffe, des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt und der Firmen BASF SE, Daimler AG und Friedrich Boysen GmbH & Co. KG für die Zusammenarbeit im Projekt IN-TEG,

Dr. Christian Litterscheid, Dr. Roland Hord, Dr. Murat Gürsoy, Dr. Dennis Henge und den Kolleginnen und Kollegen des Arbeitskreises von Prof. Dr. Barbara Albert für die konstruktive und unterstützende Arbeitsatmosphäre,

Rebecca Reinig für die hervorragende Zusammenarbeit und ihre Zielstrebigkeit, insbesondere für die Unterstützung bei der Präparation und Synthese diverser Verbindungen.

Mein größter Dank gilt meiner Familie für die entgegengebrachte Zuversicht, Annika für den mentalen und emotionalen Beistand und meiner Tante Marianne, die immer an mich geglaubt hat und das Beste in mir zum Vorschein brachte.

---



---

# Akademische Beiträge

---

## Publikationen

---

M. Botros, R. Djenadic, O. Clemens, M. Möller und H. Hahn, Field assisted sintering of fine-grained  $\text{Li}_{7-3x}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Al}_x\text{O}_{12}$  solid electrolyte and the influence of the microstructure on the electrochemical performance, *Journal of Power Sources* **2016**, 309, 108-115

M. Möller, G. Cordier, K. Hofmann und B. Albert, Hochtemperatur-Untersuchungen der Zintl-Phase  $\text{CaZnSn}$ , *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2012**, 638, 1637

---

## Konferenzbeiträge

---

M. Möller und B. Albert, Einfluss des Pressdrucks auf thermoelektrische und magnetische Eigenschaften, Vortrag, 6. Treffen Expertenkreis "Spark Plasma Sintering Technique", Darmstadt, Deutschland

M. Möller und B. Albert, Systematic study on thermoelectric properties of 1-2-2 Zintl compounds, Vortrag, The 33rd International Conference on Thermoelectrics, 06. - 10. Juli, 2014, Nashville, Tennessee, USA.

M. Möller, J. de Boer, W. E. Müller und B. Albert, High-temperature thermoelectric properties of the compound  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$  and effects of substitution and doping, Vortrag, The 32nd International Conference on Thermoelectrics, 30. Juni - 04. Juli, 2013, Kobe, Japan.

M. Möller und B. Albert, Synthese und Charakterisierung von  $\text{CaZnSn}$ , Vortrag, Festkörperseminar, 30. Mai - 01. Juni 2013, Hirschegg, Österreich.

M. Gürsoy, F. Stober, M. Möller, M. P. Nagu, D. Henge, G. Cordier und B. Albert, Thermoelektrik - Direktumwandlung von Abwärme in nutzbare Energie, Poster, 5. Darmstädter Energie-Konferenz, Komplexität der Energiewende, 28. Februar 2013, Darmstadt, Deutschland.

M. Möller und B. Albert, Hochtemperatur-Untersuchungen der Zintl-Phase  $\text{CaZnSn}$ , Poster, 16. Vortrags-tagung, Fachtagung Festkörperchemie und Materialwissenschaften, 17. - 19. September 2012, Darmstadt, Deutschland.

M. Möller und B. Albert, High-temperature properties of the Zintl phase  $\text{CaZnSn}$ , Poster, 124. BASF International Summer Course, 2012, Ludwigshafen, Deutschland.

M. Gürsoy, F. Stober, M. Möller, M. P. Nagu, D. Henge, G. Cordier und B. Albert, Thermoelektrik - Direktumwandlung von Abwärme in nutzbare Energie, Poster, 4. Darmstädter Energie-Konferenz, Multidisziplinäre Perspektiven von Erneuerbaren Energien - Bewertung und Systemlösung, 01. März 2012, Darmstadt, Deutschland.

---

---

## Auszeichnungen

---

Posterpreis des Beirates des TU Darmstadt Energy Center e.V. 2013 für das Poster 'Thermoelektrik – Direktumwandlung von Abwärme in nutzbare Energie'.

Alarich-Weiss-Preis 2012 des Eduard-Zintl-Instituts für Anorganische und Physikalische Chemie des Fachbereichs Chemie der TU Darmstadt für die hervorragende Diplomarbeit 'Synthese und Charakterisierung der Zintl-Phase  $\text{CaZnSn}$ '.

---

---

# Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	3
2. Allgemeiner Teil	9
2.1. Thermoelektrischer Effekt	9
2.1.1. Überblick und Zusammenhänge	9
2.1.2. Seebeck-Koeffizient	16
2.1.3. Elektrische Leitfähigkeit	29
2.1.4. Wärmeleitfähigkeit	32
2.1.5. Gütewert und Wirkungsgrad thermoelektrischer Materialien	36
2.2. Präparative Methoden	38
2.2.1. Allgemeines	38
2.2.2. Synthese und Temperaturbehandlungen	39
2.2.2.1. Hochtemperatursynthese im Widerstandsrohröfen	39
2.2.2.2. Hochtemperatursynthesen im Lichtbogenofen	41
2.2.2.3. Hochtemperatursynthese im Hochfrequenz-Induktionsofen	42
2.2.3. Schutzgastechnik	44
2.2.4. Feldassistiertes Sintern	45
2.3. Charakterisierungsmethoden	57
2.3.1. Röntgenpulverdiffraktometrie	57
2.3.2. Elektrische Leitfähigkeit und Seebeck-Koeffizient	60
2.3.3. Ortsaufgelöste Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten	63
2.3.4. Hall-Konstante, Ladungsträgerkonzentration und -mobilität	64
2.3.5. Spezifische Wärmekapazität mit dynamischer Differenzkalorimetrie	67
2.3.6. Dichtebestimmung mit Gaspyknometrie	70
2.3.7. Bestimmung der thermischen Diffusivität mit der Laserflash-Methode	71
2.3.8. Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie	74
3. Spezieller Teil	79
3.1. Stand der Literatur - Thermoelektrik	79
3.1.1. Materialien zur thermoelektrischen Energieumwandlung	79
3.1.2. Zintl-Phasen: von der Entdeckung bis zur thermoelektrischen Energieumwandlung	83
3.1.3. Thermoelektrische Anwendungen: Module und energieautarke Sensoren	86
3.2. SrZnSn und homologe Verbindungen	88
3.2.1. Stand der Literatur - Kristallstrukturtypen	88
3.2.1.1. Symmetrieabbau vom Aristotyp $\text{AlB}_2$	88
3.2.1.2. SrZnSn und BaZnSn	92
3.2.1.3. CaZnSn und YbZnSn	94
3.2.1.4. YZnSn, LaZnSn und SrGaSn	96
3.2.1.5. EuZnSn	99

---

3.2.2.	AZnSn (A: Ca, Y, La, Eu, Yb) und SrGaSn . . . . .	101
3.2.2.1.	Allgemeines . . . . .	101
3.2.2.2.	Synthese und Verdichtung . . . . .	101
3.2.2.3.	Röntgenographische Charakterisierung . . . . .	102
3.2.2.4.	Thermoelektrische Eigenschaften . . . . .	116
3.2.3.	SrZnSn und BaZnSn . . . . .	122
3.2.3.1.	Allgemeines . . . . .	122
3.2.3.2.	Synthese und Verdichtung . . . . .	122
3.2.3.3.	Röntgenographische Charakterisierung . . . . .	123
3.2.3.4.	Thermoelektrische Eigenschaften . . . . .	125
3.2.3.5.	Ansätze zur Optimierung der thermoelektrischen Eigenschaften . . . . .	127
3.2.4.	$\text{Sr}_{1-x}\text{A}_x\text{Zn}_{1-y}\text{Ga}_y\text{Sn}_{1-z}\text{X}_z$ (A: Ca, Ba, La, Eu; X: Si, Sb) . . . . .	130
3.2.4.1.	Dotierungsstrategie . . . . .	130
3.2.4.2.	Synthese und Verdichtung . . . . .	130
3.2.4.3.	Röntgenographische Charakterisierung . . . . .	131
3.2.4.4.	Thermoelektrische Eigenschaften . . . . .	140
3.2.4.5.	Mobilität und Ladungsträgerkonzentration . . . . .	149
3.2.5.	Diskussion . . . . .	157
3.3.	Verbindungen des Typs $\text{ATMT}t$ (A = La, Ce; TM = Ni, Cu; Tt = Si, Sn) . . . . .	161
3.3.1.	Stand der Literatur - Kristallstrukturen . . . . .	161
3.3.1.1.	Symmetrieabbau von den Aristotypen $\text{AlB}_2$ und $\text{BaAl}_4$ . . . . .	161
3.3.1.2.	$\text{LaCuSi}$ , $\text{CeCuSi}$ , $\text{LaCuSn}$ und $\text{CeCuSn}$ . . . . .	164
3.3.1.3.	$\text{LaNiSn}$ und $\text{CeNiSn}$ . . . . .	165
3.3.1.4.	$\text{LaNiSi}$ und $\text{CeNiSi}$ . . . . .	166
3.3.2.	Synthese und Verdichtung . . . . .	168
3.3.3.	Röntgenographische Charakterisierung . . . . .	169
3.3.4.	Thermoelektrische Eigenschaften . . . . .	180
3.3.5.	Diskussion . . . . .	185
3.4.	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2$ und davon abgeleitete Verbindungen . . . . .	188
3.4.1.	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2$ . . . . .	188
3.4.1.1.	Stand der Literatur - Kristallstrukturtyp . . . . .	188
3.4.1.2.	Synthese und Verdichtung . . . . .	190
3.4.1.3.	Röntgenographische Charakterisierung . . . . .	191
3.4.1.4.	Thermoelektrische Eigenschaften . . . . .	194
3.4.1.5.	Ladungsträgerkonzentration und berechnete thermoelektrische Eigenschaften . . . . .	197
3.4.2.	Substitution im System $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Al}_{2-y}\text{TM}_y\text{Si}_2$ (A = Sr, Ba; TM = Mn, Zn) . . . . .	199
3.4.2.1.	Dotierungsstrategie . . . . .	199
3.4.2.2.	Synthese und Verdichtung . . . . .	199
3.4.2.3.	Röntgenographische Charakterisierung . . . . .	199
3.4.2.4.	Thermoelektrische Eigenschaften . . . . .	210
3.4.3.	Diskussion . . . . .	217



---

3.5. Verbindungen des Typs $ATM_2Tt_2$ ( $A = \text{Sr, La, Ce}$ ; $TM = \text{Mn, Fe, Ni, Cu, Zn}$ ; $Tt = \text{Si, Sn}$ ) . .	219
3.5.1. Stand der Literatur - Kristallstrukturen . . . . .	219
3.5.1.1. Symmetrieabbau vom Aristotyp $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ . . . . .	219
3.5.1.2. $\text{CeMn}_2\text{Si}_2$ , $\text{CeFe}_2\text{Si}_2$ , $\text{CeNi}_2\text{Si}_2$ , $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ , $\text{LaNi}_2\text{Si}_2$ und $\text{LaCu}_2\text{Si}_2$ . . . . .	221
3.5.1.3. $\text{CeNi}_2\text{Sn}_2$ , $\text{CeCu}_2\text{Sn}_2$ , $\text{LaNi}_2\text{Sn}_2$ und $\text{LaCu}_2\text{Sn}_2$ . . . . .	223
3.5.1.4. $\text{SrZn}_2\text{Sn}_2$ . . . . .	224
3.5.2. Synthese und Verdichtung . . . . .	226
3.5.3. Röntgenographische Charakterisierung . . . . .	226
3.5.4. Thermoelektrische Eigenschaften . . . . .	241
3.5.5. Diskussion . . . . .	247
4. Zusammenfassung und Ausblick	251
5. Literatur	255
6. Abbildungsverzeichnis	273
7. Tabellenverzeichnis	283
8. Abkürzungsverzeichnis	287
A. Anhang	I

---



---

# Einleitung

---



---

# 1 Einleitung

Die Stromerzeugung durch fossile oder nukleare Brennstoffe bildet heute noch den Hauptanteil der Grundversorgung mit Elektrizität. 2016 wurden in Deutschland 66,6 % aus diesen Primärenergieträgern und nur 29,2 % aus erneuerbaren gewonnen [1]. Im Rahmen der Energiewende soll sich der Anteil von Wind-, Wasser-, Solar und Biomasseenergie in den kommenden Jahren deutlich steigern und langfristig die konventionellen Brennstoffe ablösen [2–5]. Gleichzeitig steigen die Energiebedarfe sowohl im privaten als auch industriellen Sektor an, was eine zusätzliche Herausforderung darstellt und die Energiewende erschwert [6]. Die Hightech-Strategie Industrie 4.0, die eine Verknüpfung von Informationstechnologie und industrieller Produktion vorsieht, lässt sich nur unter Erhöhung der Energieverbrauchs realisieren [7]. Der gesteigerte Bedarf, der auch aus dem Wachstum der Bevölkerung und der Industrialisierung hervorgeht, verzögert dann wiederum die Energiewende. Kombiniert man den Wechsel zu erneuerbaren Energien mit der Effizienzsteigerung von Stromerzeugung aus fossilen Brennstoffen, können dennoch CO<sub>2</sub>-Emissionen früher erniedrigt und die Ökobilanz verbessert werden [8]. Eine Möglichkeit stellt die thermoelektrische Energieumwandlung aus Abwärme dar, die nicht nur bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe anfällt [9].

Die Idee, Energie thermoelektrisch umzuwandeln, ist nicht neu. Sie fand in Form einer Radionuklidbatterie (RTG) ihren Weg in die Raumfahrt. Bereits 1961 wurde der erste Generator Systems Nuclear Auxiliary Power-3 (SNAP-3) bei der Mission Transit 4A verwendet, um einen Navigationssatelliten mit Energie zu versorgen. Später folgten extraterrestrische Einsätze wie beispielsweise die Missionen Pioneer 10, Voyager 1 und Voyager 2. Die Radionuklidbatterie besteht aus einer Wärmequelle und einem Thermoelektrischen Generator (TEG). Ein radioaktiver Brennstoff erzeugt die Wärme, die dann vom TEG in elektrische Energie umgewandelt wird. Damit betrieben werden die Bordsysteme, Kommunikation und wissenschaftlichen Instrumente der Raumsonden. Alternativen zur Energieversorgung gibt es nicht. Fernab der Sonne ist eine Nutzung von photovoltaischen Zellen nicht mehr möglich. Des Weiteren ist der Einsatz beweglicher Teile wie beim Advanced Stirling Radioisotope Generator (ASRG) trotz deutlich höherem Wirkungsgrad nicht möglich, da sie verschleifen könnten und dann der Verlust der Sonde droht.

Heutzutage sind potentielle Anwendungsmöglichkeiten überall zu finden, wo Wärmeenergie anfällt und nicht anderweitig mit höherem Wirkungsgrad genutzt werden kann. Wärmekraftmaschinen arbeiten meist bereits an der Grenze des Carnot-Wirkungsgrades und lassen sich nicht mehr optimieren. Kombinierte Konzepte können hier Abhilfe leisten. Die Abgaswärme ist dabei der Schlüssel. Blockheizkraftwerke erzeugen durch die Wärme-Kraft-Kopplung zusätzlich zur elektrischen auch Wärmeenergie und weisen eine im Vergleich zu konventionellen Kraftwerken deutlich höhere Effizienz auf. Der Einsatz von TEGs erhöht die Ausbeute der elektrischen auf Kosten der thermischen Energie und ist dann interessant, wenn die produzierte Wärme nicht vollständig genutzt werden kann. Auch bei industriellen Fertigungsprozessen fallen große Mengen Wärmeenergie an. In Konzepten, wie dem Verbund-System der BASF, werden Reaktionswärmen zur Erzeugung von Dampf oder zum Vorheizen von Gasen und Edukten verwendet. Bei Verhüttungen und Schmelzprozessen in der Metallindustrie fallen ebenfalls Wärmemengen an, die mit einem TEG in elektrische Energie umgewandelt werden könnten.

Zu den Ideen des stationären Betriebs in großen Anlagen kommen eine Vielzahl denkbarer kleiner oder mobiler Anwendungen hinzu. Viele Haushalte verwenden ein eigenes Heizungssystem, das Abwärme produziert. Ähnlich wie beim Blockheizkraftwerk könnte man sich diese Energie zu Nutze machen. Die Aufladung von Mobilfunkgeräten und die permanente Nutzung von Uhren durch Körperwärme sind als weitere

---

Beispiele zu nennen. Diskutiert wurde die thermoelektrische Energieumwandlung aber vor allem im Automobilbereich. Moderne Motoren arbeiten sehr nahe an der Carnot-Effizienz und lassen sich nur höchst aufwändig optimieren. Viele neue Technologien wurden alternativ in den letzten Jahren untersucht. Leichtbau, Elektromobilität und die Nutzung von Wasserstoff in Brennstoffzellen sind vielversprechend, aber noch nicht in der Breite wegen der hohen Kosten oder technologischen Hindernissen nutzbar. Eine Kopplung des Motors mit einem TEG verspricht eine Steigerung der Effizienz in Abhängigkeit der Eigenschaften der eingesetzten Funktionsmaterialien [10]. Wegen der zu geringen Gütewerte der bekannten Verbindungen, den Betriebszyklen von Privatanutzern und Problemen mit Gewicht sowie Bauraumverfügbarkeit zogen sich die Erstausrüster (OEM, Original Equipment Manufacturer) aus diesem Technologiezweig kürzlich zurück [11]. Vor dem Hintergrund der Diesel-Abgasaffäre von 2015 und der Forderung nach einem Verbot von Verbrennungsmotoren für PKW ist auch vorerst im Automobilsektor keine Wiederaufnahme der Entwicklung zu erwarten.

Geht man weg vom Automobilbau hin zu größeren Beförderungsmitteln, sind viele der genannten Gründe für den Rückzug aus dem Bereich Thermoelektrik obsolet. Beim Güter- oder Personentransport spielen Gewicht und Bauraum keine Rolle, die Betriebszeiten sind lang und die Motoren laufen permanent unter hoher Last. TEGs könnten mit Motoren von Omnibussen, LKW sowie mit Dieselaggregaten von Güter- und Kreuzfahrtschiffen gekoppelt werden. Vor allem die Dieselaggregate der Schifffahrt sind absolute Verschwender und weisen eine vernichtende Ökobilanz auf. Selbst eine Senkung des enormen Treibstoffverbrauchs um wenige Prozent könnte ökonomisch eine massive Einsparung bringen.

Die Luftfahrt könnte für die Thermoelektrik ein weiteres, interessantes Anwendungsgebiet darstellen. Die Mantelstromtriebwerke moderner Flugzeuge erzeugen neben dem Vorschub auch die elektrische Energie über einen gekoppelten Generator mit Untersetzung. Wegen der Verbrennung des Treibstoffes und der Verdichtung der Luft in der Gasturbine werden hohe Temperaturen bis circa 2200 °C erreicht. Das bewirkt eine starke Erhitzung der Wellen- und Außengehäuse im Inneren, was die Kühlung durch ca. 70 % der zugeführten Luft notwendig macht. Eine Nutzung der Hitze zur elektrischen Energieerzeugung bei gleichzeitiger Reduzierung der Luftzufuhr durch Verringerung der Verdichterdrehzahlen könnte einen Ersatz für den gekoppelten Generator darstellen und somit sowohl eine Gewichts-, Treibstoffreduzierung als auch einen verringerten Wartungsaufwand im Flugbetrieb bedeuten. Für die Anwendung in der Luftfahrt ist ähnlich wie im Automobilbereich die Effizienz der Generatoren entscheidend, da die Neuentwicklung eines Triebwerks, der Nachweis der Flugtauglichkeit und die behördliche Zulassung äußerst kostspielig und langwierig sind. Des Weiteren wirken in den Triebwerken neben den enormen Temperaturen auch Drücke und Vibrationen. Geeignete Materialien müssen daher hohe Festigkeiten und Langzeitstabilität gegen Ermüdung aufweisen.

Energieautarke Sensoren bilden einen weiteren Anwendungsbereich, der nicht nur für den Flugzeugbau interessant ist [12]. Die Avionik moderner Passagier- und Militärflugzeuge umfasst eine große Anzahl an Systemen für Navigation, Kommunikation und Flugkontrolle, die über Busse mit einer Vielzahl von Sensoren und untereinander verbunden sind. Energieautarke Sensoren, die beispielsweise Druck oder Temperatur über eine drahtlose Verbindung übermitteln, nutzen den Temperaturgradienten zwischen Außenhaut und Innentemperatur des Flugzeuges. Dadurch sind sie überall im Rumpf ohne Busverbindung und Stromzuleitung einsetzbar, was auch Bereiche ohne direkte Zugänglichkeit einschließt. Neue Sensoren sind denkbar, die durch Ermüdung hervorgerufene Rissbildungen an der Aluminium-Außenhaut detektieren könnten, ohne dass das Gewicht durch zusätzliche Bussysteme steigt. Die Flugfähigkeit wird permanent untersucht und

---

kostenintensive und aufwändige Wartungen von Flugzeugen können ohne Verlust von Sicherheit reduziert werden. Im Automobilbau könnten energieautarke Sensoren trotz knappen Bauraums überall im Fahrzeug angebracht werden, wo ein geringer Gradient vorliegt. Produktionsbetriebe, Kraftwerke aber auch Geräte im privaten Bereich könnten mit Sensoren ohne Zu- und Ableitungen auskommen.

Anstelle des Seebeck-Effekts kann auch der Peltier-Effekt genutzt werden. Der Temperaturgradient wird durch eine externe Energiequelle im Modul erzeugt. Dieses lässt sich dann als Thermoelektrischer Kühler (TEK) oder Thermoelektrischer Heizer (TEH) einsetzen. Im Vergleich zu herkömmlichen Kühl- oder Heizsystemen sind die Wirkungsgrade solcher Module gering, zeichnen sich aber durch ihre Wartungsfreiheit, Mobilität und Skalierbarkeit aus. Kühlschränke für die mobile Anwendung beispielsweise im Auto sind erwerbbar und kommen ohne Komprimierung aus. Kleinste Module werden zur lokalen Kühlung von Leistungselektronik oder Prozessoren eingesetzt. Materialcharakterisierung setzt bei temperaturabhängigen physikalischen Eigenschaften eine konstante Temperierung voraus. Thermoelektrische Module können je nach Polarisierung Wärme zu- oder abführen und sind daher besonders geeignet.

Eine Reihe von Materialien sind heute bekannt, die einen hohen Seebeck-Effekt zeigen [13–20]. Bestimmt werden die Wärmeleitfähigkeiten, die elektrischen Leitfähigkeiten sowie die Seebeck-Koeffizienten in Abhängigkeit von der Temperatur [21]. Daraus lässt sich der thermoelektrische Gütewert bestimmen, der auch die Energieeffizienz widerspiegelt. Weitere physikalische Eigenschaften sind von Belang. Ausdehnungskoeffizienten [22], Temperaturbeständigkeit, Sprödigkeit, Kompatibilität, Zug- und Dehnungsfestigkeit, Zyklusstabilität sind relevante Eigenschaften, die je nach Anwendung zusätzlich untersucht werden müssen. Zur Optimierung bekannter Materialien werden verschiedene Ansätze verfolgt. Phononen-Engineering beziehungsweise Nanostrukturierung [23–26], das Elektronen-Kristall/Phononen-Glas Konzept [27, 28] oder das Bandstruktur-Engineering [29–31] sind richtungsweisende Konzepte, die zur Steigerung der Gütewerte führten.

Eine Materialklasse, die attraktive thermoelektrische Eigenschaften aufweist, umfasst die Zintl-Verbindungen [32]. Bereits untersuchte Vertreter zeigen hohe Gütewerte [33–35] und sind zumeist Pnictide. Verbindungen von unterschiedlicher Stöchiometrie, die anstelle eines Element der Stickstoffgruppe ein Tetrel-Element aufweisen, sind hinsichtlich ihrer thermoelektrischen Eigenschaften bisher nur wenig untersucht worden. Die Charakterisierung von  $\text{CaZnSn}$  [36, 37] zeigte erste vielversprechende Ergebnisse, woraufhin im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit weitere Proben mit Silicium und Zinn mit den stöchiometrischen Verhältnissen 1-1-1 und 1-2-2 dargestellt und charakterisiert wurden. Die Synthese erfolgte je nach Schmelzpunkt und beteiligter Elemente unter Inertgasatmosphäre entweder im Lichtbogenofen (LB-Ofen), im Hochfrequenz-Induktionsofen (HF-IOO) oder im Widerstandsrohrföfen. Die erhaltenen Pulver wurden mit Röntgenbeugung untersucht und mit feldassistiertem Sintern (FAST) verdichtet. An den kompakten Formkörpern wurden die relativen Dichten im Vergleich zu den kristallographischen ermittelt. Die Homogenität wurde mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDS) und mit einer örtlich aufgelösten Untersuchung der Seebeck-Koeffizienten geprüft. Die Seebeck-Koeffizienten, elektrische Leitfähigkeiten, Temperaturleitfähigkeiten und spezifischen Wärmekapazitäten wurden temperaturabhängig gemessen und die thermoelektrischen Gütewerte berechnet. Die Kristallstrukturen ausgewählter Vertreter wurden temperaturabhängig bestimmt. Der Einfluss von Substitution und Dotierung auf die thermoelektrischen Eigenschaften von  $\text{SrZnSn}$  wurde anhand der Hall-Konstanten, Ladungsträgerkonzentrationen und -mobilitäten systematisch untersucht.





---

# Allgemeiner Teil

---



## 2 Allgemeiner Teil

### 2.1 Thermoelektrischer Effekt

#### 2.1.1 Überblick und Zusammenhänge

Wird ein Festkörper, wie beispielsweise ein Metallstab, einem Temperaturgradienten ausgesetzt, baut sich ein elektrisches Feld zwischen dem erwärmten und dem kalten Ende auf. Der beobachtete Effekt beruht auf den Eigenschaften der Ladungsträger. Bedingt durch die Temperaturerhöhung steigt die Gesamtenergie des Systems. Die thermisch eingebrachte Energie führt zur Änderung der Besetzung von Energieniveaus mit Ladungsträgern und außerdem zur Anregung von Phononen. Beides trägt zum Transport von Wärme im Gradienten bei und verläuft nicht unabhängig voneinander. Für die allgemeine Beschreibung werden jedoch Phononen und ihre Wechselwirkung mit den Ladungsträgern vorerst vernachlässigt. Nicht berücksichtigt werden bei der folgenden Betrachtung außerdem Vorgänge wie Oxidation, Zersetzung, Magnetisierung oder Phasenumwandlungen.

Qualitativ betrachtet bewegen sich die Ladungsträger auf der heißen Seite des Festkörpers schneller als auf der kalten. Das führt dazu, dass sich ein Strom entlang des Gradienten von warm nach kalt einstellt und sich die Ladungsträgerdichte auf der kalten Seite erhöht. Mit steigendem Ladungsträgerungleichgewicht wirkt dem Transport von warm nach kalt eine Potentialdifferenz entgegen. Abbildung 2.1 stellt links die wirkenden Kräfte  $F_D$  (Diffusion) und  $F_E$  (elektrisches Feld) im Temperaturgradienten dar. Um den nach seinem Entdecker benannten Seebeck-Effekt [38] erfassen zu können, wird das System mit einem Spannungsmessgerät verbunden. Von der heißen Kontaktstelle fließen Ladungsträger durch beide verwendeten Materialien (Abb. 2.1), die gemessene Spannung ergibt sich als Kombination beider Potentiale. Daraus

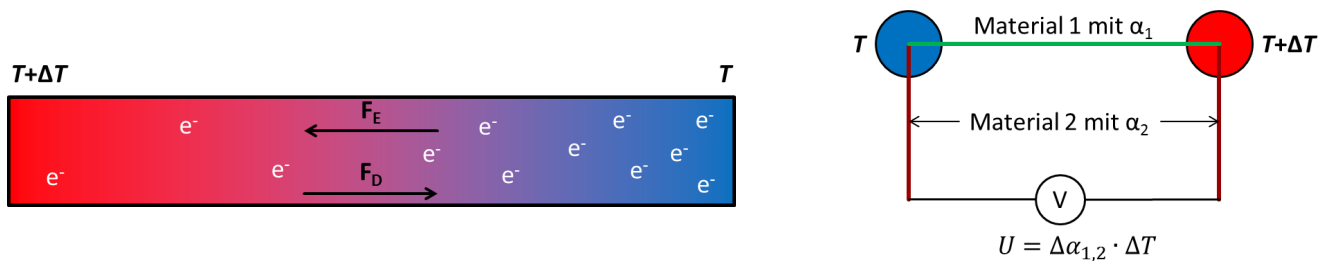


Abb. 2.1.: Schematische Darstellung eines n-Typ Leiters im Temperaturgradienten mit den auf die Elektronen wirkenden Kräften und Aufbau eines Thermoelements.

folgt Gleichung 2.1 für die Thermodiffusionsspannung des Leiterkreises.

$$\frac{dU_{Seebeck}}{dT} = \alpha_2(T) - \alpha_1(T) = \Delta\alpha_{1,2}(T) \quad (2.1)$$

mit

$U_{Seebeck}$  Potentialdifferenz, erzeugt durch den Seebeck-Effekt / V

$\alpha_x(T)$  Temperaturabhängiger, absoluter Seebeck-Koeffizient des Materials  $x$  /  $\mu V/K$

$T$  Temperatur / K

Gleichung 2.1 beschreibt die Abhängigkeit der Thermodiffusionsspannung  $U_{Seebeck}$  von der Temperatur. Die Proportionalitätskonstante ist der temperaturabhängige, relative Seebeck-Koeffizient des Leiterkreises  $\Delta\alpha(T)$ . Unter der Annahme, dass die absoluten Seebeck-Koeffizienten der Materialien temperaturunabhängig sind, lässt sich integrieren (Gleichung 2.2).

$$U_{Seebeck} = \Delta\alpha_{1,2} \cdot (T_H - T_K) \quad (2.2)$$

mit

$T_H, T_K$  Temperaturen der warmen beziehungsweise der kalten Seite / K

Der Seebeck-Koeffizient hat die Dimension  $V/K$  und kann bei bekanntem Wert für das Kontaktmaterial direkt für jeden beliebigen Festkörper bestimmt werden, sofern die Temperaturdifferenz zwischen der kalten und warmen Seite möglichst gering gehalten wird und somit die Temperaturabhängigkeit von  $\alpha$  vernachlässigt werden kann. Die Feldrichtung hängt von der Art der Ladungsträger bzw. deren relativer Anzahl zueinander ab, sofern sowohl Elektronenlöcher  $p$  als auch Elektronen  $e$  nebeneinander vorliegen. Überwiegen Elektronen als Ladungsträger, wird das kalte Ende negativ, sofern Löcher dominieren, positiv aufgeladen. Gleichung 2.3 beschreibt den Seebeck-Koeffizienten für ein beliebiges Material, dessen Beiträge durch die elektrischen Leitfähigkeit und somit durch deren Anzahl und Mobilität gewichtet wurden (vergleiche Gleichung 2.100) [13].

$$\alpha_x = \frac{\alpha_{x,p}\sigma_{x,p} + \alpha_{x,n}\sigma_{x,n}}{\sigma_{x,p} + \sigma_{x,n}} \quad (2.3)$$

mit

$\sigma_x$  Elektrische Leitfähigkeit des Materials  $x$  /  $S/m$

Im einfachsten Falle lassen sich mit den beschriebenen Gleichungen, der Anordnung wie in Abbildung 2.1 dargestellt, einem bekannten Kontaktmaterial und nur einem Typ von Ladungsträgern im betrachteten Festkörper die Seebeck-Koeffizienten quasi ohne Stromfluss bestimmen. Wechselt man nun vom offenen (OCC) zum geschlossenen Stromkreis (SCC), indem man das Voltmeter durch direkten Kontakt bzw. einen Verbraucher tauscht, kann ein kontinuierlicher Stromfluss beobachtet werden.

Ein weiterer Effekt tritt im Gegensatz zum Seebeck-Effekt nur bei Stromfluss auf: entfernt man das Material aus dem Temperaturgradienten und schließt den Stromkreis an eine Energiequelle an, erwärmt sich in Abhängigkeit von der Stromrichtung eine der Kontaktstellen und die andere kühlt sich ab. Während sich die Erwärmung noch qualitativ mit dem Joule'schen Gesetz erklären lässt, schlägt dieser Ansatz für die Abkühlung der zweiten Kontaktstelle fehl. Es konnte gezeigt werden, dass die produzierte oder entnommene Wärme an einer Kontaktstelle von der Stromstärke und der Dauer des Stromflusses abhängt.

$$dQ_P = \Delta\Pi_{1,2}(T) \cdot I dt = (\Pi_1 - \Pi_2) \cdot q \quad (2.4)$$

mit

$Q_P$  Peltier-Wärme / J

$\Pi_x(T)$  Temperaturabhängiger, absoluter Peltier-Koeffizient des Materials  $x$  / V

$I$  Elektrische Stromstärke / A

$q$  Elektrische Ladung / C

Die Proportionalitätskonstante wird nach dem Entdecker des Effekts Peltier-Koeffizient [39] genannt und besitzt die Dimension V. Da die Peltier-Wärme direkt proportional zur geflossenen Ladung ist, müsste die Temperatur in Abhängigkeit von der Flussrichtung am Kontakt unaufhörlich weiter steigen bzw. sinken. Der Wärmefluss versiegt aber mit steigendem Temperaturgradient. Parallel zum Peltier-Effekt baut sich der entgegenwirkende Seebeck-Effekt auf und die elektrischen Felder heben sich bei genügend großem  $\Delta T$  gegenseitig auf. Ob nun eine Kontaktstelle gekühlt oder erwärmt wird, hängt neben der Richtung des elektrischen Stromes auch von den Eigenschaften beider Materialien, also von  $\Delta\alpha_{1,2}$ , ab. Abbildung 2.2 vergleicht die beiden Effekte anhand von Schemata des Thermoelektrischen Generators (TEG) beziehungsweise Kühlers (TEC). Auch der Peltier-Effekt ist reversibel, da er durch den Wechsel der Stromrichtung umkehrbar ist.

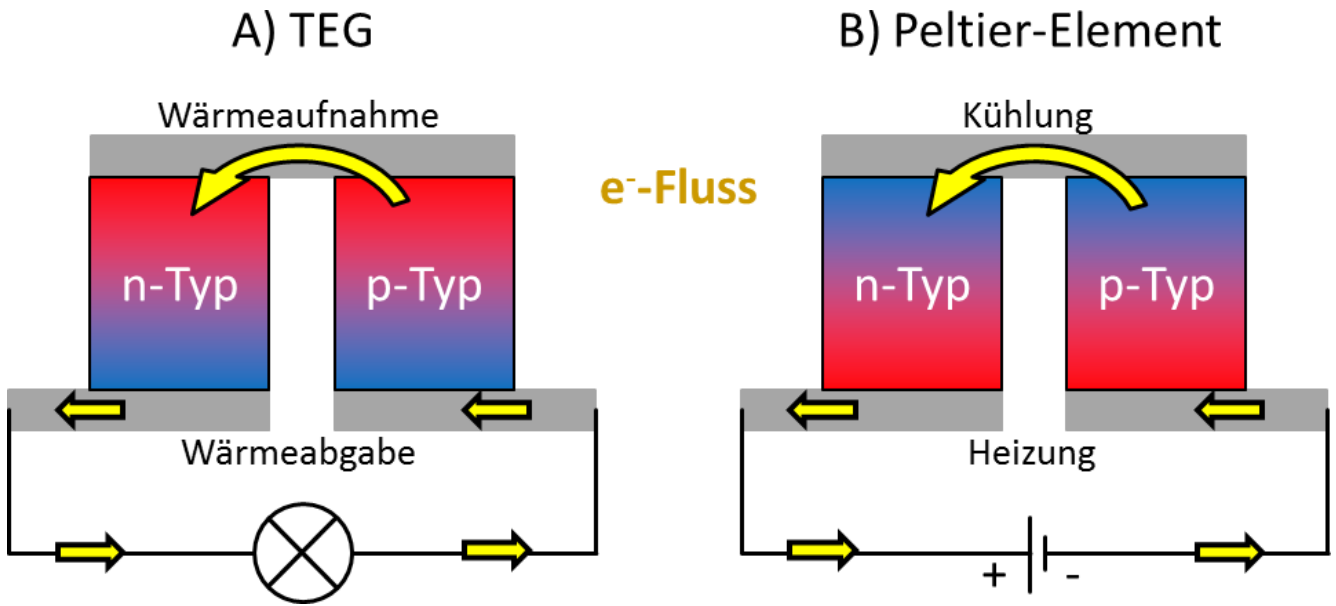


Abb. 2.2.: Vergleich zwischen Seebeck- und Peltier-Effekt; rechts: Prinzip eines Thermoelektrischer Generators; links: Prinzip eines Peltier-Elements.

Wendet man die Gesetze der Thermodynamik für reversible Systeme an, resultiert die zweite Thomson-Relation 2.5 zwischen dem relativen Seebeck- und dem relativen Peltier-Koeffizienten für eine thermoelektrische Leiterschleife [13]. Die Beziehung gilt nur, wenn kein externes magnetisches Feld oder eine magnetische Ordnung in den Materialien vorliegt.

$$\Delta\Pi_{1,2}(T) = \Delta\alpha_{1,2}(T) \cdot T \quad (2.5)$$

Bestimmt man die abgegebenen und aufgenommenen Wärmemengen der beiden Kontaktstellen experimentell, wird eine Abweichung zwischen den beiden Beträgen deutlich. Ein weiterer thermoelektrischer Effekt erklärt den Befund. Wird eine Ladung in einem homogenen Leiter bewegt und es liegt gleichzeitig ein Temperaturgradient vor, dann ist die mit der Ladung transportierte Wärme ungleich der Wärme, die ohne Temperaturgradient transportiert worden wäre. Die bewegte Ladung gibt also im Temperaturgradienten zusätzlich reversibel Wärme ab oder nimmt sie auf, wiederum abhängig vom Vorzeichen des Seebeck-Koeffizienten des Materials. Gleichung 2.6 beschreibt den Zusammenhang.

$$dQ_T = \tau_x(T) \cdot I dt dT = \tau_x(T) \cdot q dT \quad (2.6)$$

mit

$$\begin{aligned} Q_T & \text{ Thomson-Wärme / J} \\ \tau_x(T) & \text{ Temperaturabhängiger, absoluter Thomson-Koeffizient des Materials } x \text{ / } \mu\text{V/K} \end{aligned}$$

Auch die Thomson-Wärme ist proportional zur Gesamtladung. Zusätzlich wird noch die Abhängigkeit von der Temperaturänderung im homogenen Leiter berücksichtigt. Führt man die Gleichungen 2.4, 2.5 und 2.6 zusammen, ergibt sich die erste Thomson-Relation.

$$\frac{d\Delta\alpha_{1,2}(T)}{dT} = \frac{\tau_1(T) - \tau_2(T)}{T} \quad (2.7)$$

Für ein beliebiges Material  $x$  lässt sich die folgende Gleichung ableiten.

$$\tau_x(T) = T \frac{d\alpha_x(T)}{dT} = \frac{d\alpha_x(T)}{d\ln T} = \frac{d\Pi_x(T)}{dT} \quad (2.8)$$

Der Thomson-Koeffizient hängt demnach direkt mit der Änderung des relativen Seebeck-Koeffizienten in Abhängigkeit von der Temperatur zusammen und lässt sich als kontinuierliche Version des Peltier-Effekts verstehen.

Betrachtet man nun die drei beschriebenen thermoelektrischen Effekte am Beispiel des Schemas in Abb. 2.2 und berücksichtigt die Reversibilität der Prozesse, wird deutlich, dass der Transport von Wärme lokal zur Änderung der Entropie führt. Es ist daher nicht verwunderlich, dass sich die Dimensionen der drei Koeffizienten direkt mit der Entropie verknüpfen lassen. Gleichung 2.9 zeigt den Zusammenhang unter Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit der Koeffizienten auf.

$$S_{N,x} = e \cdot \alpha_x = e \cdot \frac{\Pi_x}{T} = e \cdot \tau_x \int \frac{dT}{T} = e \cdot \tau_x \ln T \quad (2.9)$$

mit

$$\begin{aligned} S_{N,x} & \text{ Entropie pro Ladungsträger des Materials } x \text{ / } \text{J/K} \\ e & \text{ Elementarladung / C} \end{aligned}$$

Die Entropie pro Ladungsträger ist eine fundamentale Konstante, die die transportierte Wärmemenge pro Ladungsträger beschreibt und somit die Triebkraft der drei thermoelektrischen Effekte darstellt [40–43]. Bilanziert man bei konstanter Temperatur der Kalt- und Heißeite über den gesamten Wärmestrom im stationären Zustand, der in einem TEG hervorgerufen wird, ergibt sich aus den Gleichungen 2.4 und 2.6 Gleichung 2.10.

$$\begin{aligned} dQ &= \Delta dQ_P + \Delta dQ_T \\ &= q \cdot \left( \left( \Delta\Pi_{1,2}(T_H) - \Delta\Pi_{1,2}(T_K) \right) + \left( \tau_1(T) - \tau_2(T) \right) \cdot dT \right) \end{aligned} \quad (2.10)$$

Berücksichtigt werden jeweils zwei Wärmeströme aufgrund des Peltier-Effekts und des Thomson-Effekts, die an den Kontaktstellen der heißen ( $T = T_H$ ) und der kalten Seite ( $T = T_K$ ) anliegen sowie durch den

Stromfluss im Gradienten  $T_H \rightarrow T_K$  der beiden beteiligten Materialien 1 und 2 induziert werden. Für die reversiblen Prozesse ergibt sich die Änderung der Entropie des Gesamtsystems aus Gleichung 2.10.

$$\begin{aligned}\Delta S_{rev}^* &= \int_{T_K}^{T_H} \frac{dQ}{T} = 0 \\ &= q \cdot \left( \frac{\Delta \Pi_{1,2}(T_H)}{T_H} - \frac{\Delta \Pi_{1,2}(T_K)}{T_K} + \int_{T_K}^{T_H} \frac{\tau_1(T) - \tau_2(T)}{T} \cdot dT \right)\end{aligned}\quad (2.11)$$

Die differenzielle Form der Entropieänderung normiert durch die Ladung  $q = e$  ergibt wieder die bereits beschriebenen Thomson-Relationen.

$$\frac{dS_{rev}^*}{e} = d\left(\frac{\Delta \Pi_{1,2}(T)}{T}\right) - \left(\frac{\tau_1(T) - \tau_2(T)}{T}\right) \cdot dT = 0 \quad (2.12)$$

Die bisher getroffenen Annahmen setzen voraus, dass die thermoelektrische Energieumwandlung vollständig reversibel und unter der Bedingung konstanter Temperaturen an heißer und kalter Seite im thermodynamischen Gleichgewicht ist. Die Änderung der Entropie ist dann gleich null und es handelt sich um einen Carnot-Prozess. In der Realität gehen neben den beiden beschriebenen Effekten noch zwei irreversible Prozesse einher, die einen zusätzlichen Wärmestrom verursachen und somit Entropie produzieren. Zum einen kommt es bei bewegten Ladungsträgern im elektrischen Feld zur Joule'schen Erwärmung [44], und zum anderen wird Wärme durch die Fourier'sche Wärmeleitung [45] abtransportiert. Beide parasitären Mechanismen wirken dem Temperaturgradienten im betrachteten System entgegen und verringern daher die Effizienz eines realen thermoelektrischen Systems. Gleichung 2.13 beschreibt die Joule'sche Wärme für einen Leiter  $x$ , dessen Widerstand temperaturunabhängig ist.

$$\begin{aligned}dQ_J &= I^2 \cdot R_x \cdot dt = J^2 \cdot A_x^2 \cdot R_x \cdot dt = J^2 \cdot A_x^2 \cdot \frac{L_x}{\sigma_x \cdot A_x} \cdot dt \\ &= J^2 \cdot \frac{V_x}{\sigma_x} \cdot dt\end{aligned}\quad (2.13)$$

mit

$$\begin{aligned}R_x &\text{ Widerstand / Ohm} \\ J &\text{ Elektrische Stromdichte / A/m}^2 \\ A_x &\text{ Leitungsquerschnitt / m}^2 \\ L_x &\text{ Länge des Leiters / m} \\ V_x &\text{ Volumen des Leiters / m}^3\end{aligned}$$

Daraus resultiert Gleichung 2.14 für die Wärmeleistung normiert auf das Volumen eines homogenen Leiters.

$$\frac{dQ_J}{V dt} = J^2 \cdot \frac{1}{\sigma} \quad (2.14)$$

Durch den Ohm'schen Widerstand des Leiters bei Stromfluss erhöht sich dessen Temperatur mit der Zeit  $t$ . Die entstehende Wärmeenergie wird dann entweder durch die bereits erwähnte Fourier'sche Wärmeleitung

entlang des Gradienten oder durch Wärmestrahlung abgeführt. Während bei konventionellen Stromheizungen oder den heutzutage veralteten Glühlampen durch hohe Stromdichten die Joule'sche Erwärmung gezielt genutzt wird, muss bei jeder thermoelektrischen Anwendung dieser Effekt so weit wie möglich reduziert werden. Da die Stromdichte möglichst hoch sein soll, können die Verluste nur mit der Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit reduziert werden.

Das Fourier'sche Gesetz beschreibt den Wärmetransport entlang des Temperaturgradienten in Abhängigkeit von der Wärmeleitfähigkeit des Materials. Dabei werden die Beiträge sowohl der bewegten Ladungsträger als auch der Phononen in  $\kappa$  berücksichtigt. Verallgemeinert ausgedrückt transportieren gleichzeitig die Ladungsträger und die miteinander wechselwirkenden Atome des Kristallgitters Wärme von energetisch höheren zu niedrigeren Regionen im Festkörper, wobei auch lokal wiederum durch Wechselwirkungen Wärme entstehen kann. Eine dieser Wechselwirkungen ist die Joule'sche Wärme. Die Fourier'sche Wärme wird nach Gleichung 2.15 allgemein für einen Festkörper beschrieben.

$$\begin{aligned} dQ_F &= -\kappa_x(T) \cdot A_x \cdot \nabla T \cdot dt \\ &= -\left(\kappa_{x,el}(T) + \kappa_{x,latt.}(T)\right) \cdot A_x \cdot \nabla T \cdot dt \end{aligned} \quad (2.15)$$

mit

$$\begin{aligned} \kappa_x &\text{ Temperaturabhängige Wärmeleitfähigkeit des Materials } x \text{ / W/mK} \\ \nabla &\text{ Nabla-Operator für die Divergenz im Raum / } \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}\right) \end{aligned}$$

Parallel dazu tritt auch Wärmestrahlung auf, die wegen ihrer Proportionalität zu  $T^4$  erst bei hohen Temperaturen relevant wird. Ein weiterer Energieverlust ist der Wärmeübergang an den physischen Grenzen des betrachteten Systems und seiner Umgebung. Da der Entropietransport entlang des Temperaturgradienten die Triebkraft für den Seebeck-Effekt ist, muss dieser möglichst aufrechterhalten werden. Dazu ist eine geringe Wärmeleitfähigkeit notwendig.

Wegen der beiden irreversiblen Prozesse ist das thermoelektrische System nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Die Onsager'sche Reziprozitätsbeziehung [46–48] beschreibt für Nichtgleichgewichtsphänomene den Zusammenhang von wirkenden Kräften und daraus resultierenden Flussdichten physikalischer Größen. Beispiele dafür sind die vorgestellte Fourier'sche Wärmeleitfähigkeit in etwas anderer Form und das Ohm'sche Gesetz.

$$\vec{J}_Q = -\kappa \nabla T \quad (2.16)$$

$$\vec{J} = -\sigma \nabla E \quad (2.17)$$

mit

$$\begin{aligned} \vec{J}_Q &\text{ Wärmestromdichte / W/m}^2 \\ \vec{E} &\text{ Elektrische Feldstärke / V/m} \end{aligned}$$

Hier stellen die Wärmestrom- und die elektrische Stromdichte die Flüsse und die Gradienten der Temperatur und des elektrischen Feldes die Kräfte dar. Die Wärmeleitfähigkeit und die elektrische Leitfähigkeit sind die



Transportkoeffizienten. Im TEG können je zwei Flüsse und zwei Kräfte identifiziert werden, die miteinander gekoppelt sind. Der Gesamtenergiestromdichte setzt sich aus der Wärmestrom- und der Teilchenstromdichte zusammen, repräsentiert in skalarer Schreibweise in Gleichung 2.18.

$$J_E = J_Q + \mu_E \cdot J_N \quad (2.18)$$

mit

$$\begin{aligned} J_E & \text{ Gesamtenergiestromdichte / W/m}^2 \\ \mu_E & \text{ Elektrochemisches Potential / J/mol} \\ J_N & \text{ Teilchenstromdichte / mol/m}^2\text{s} \end{aligned}$$

Die Teilchenstromdichte ist mit der elektrischen Stromdichte über Gleichung 2.19 verknüpft.

$$J = e \cdot n \cdot J_N \quad (2.19)$$

mit

$$n \text{ Stoffmenge / mol}$$

Die Kombination von Gleichung 2.18 und 2.19 enthält die elektrische Stromdichte und die Gesamtenergieflussdichte.

$$J_E = J_Q + \mu_E \cdot \frac{J}{n \cdot e} \quad (2.20)$$

Für die Beschreibung des Systems werden die Flussdichten mit ihren korrespondierenden Kräften verknüpft. Beide Gradienten, Temperatur und elektrochemisches Potential, tragen zu den betrachteten Flussdichten bei. Die Kreuzbeziehung wird in der Gleichung 2.21 in Matrixform dargestellt.

$$\begin{bmatrix} J_N \\ J_Q \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{T}{e^2} \sigma & \frac{T^2}{e} \sigma \alpha \\ \frac{T^2}{e} \sigma \alpha & T^2 \kappa \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -\frac{1}{T} \nabla(\mu_E) \\ \nabla(\frac{1}{T}) \end{bmatrix} \quad (2.21)$$

Die erste Matrix enthält die beiden Flüsse, also die Wärmestrom- und Teilchenstromdichten, die dritte die korrespondierenden Kräfte [43]. Die zweite stellt die Transportkoeffizientenmatrix dar, die auch die Superposition der Kräfte in Kreuzform zeigt. Für den Fall des TEG geht, sobald Ladungsträger fließen, auch ein Wärmestrom einher und umgekehrt. Im Grenzfall von  $\alpha = 0$  sind sie entkoppelt und die Matrix geht in das Fourier- und Joule-Gesetz über. Die Onsager'sche Reziprozitätsbeziehung ist der symmetrische Teil der Matrix. Die elektrische Stromdichte erhält man durch Kombination von Gleichung 2.19 und 2.21 mit den folgenden Gleichungen.

$$E = -\frac{\nabla \mu_E}{e} \quad (2.22)$$

$$\nabla \frac{1}{T} = -\frac{1}{T^2} \nabla T \quad (2.23)$$

Es resultiert Gleichung 2.24.

$$\begin{bmatrix} J \\ J_Q \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma & \sigma\alpha \\ T\sigma\alpha & \kappa \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E \\ -\nabla T \end{bmatrix} \quad (2.24)$$

Aus Beziehung 2.24 lässt sich wiederum die Änderung der Entropie (Gleichung 2.11) ableiten. Die Betrachtung als Nichtgleichgewichtsphänomen unter Berücksichtigung der Onsager'schen Reziprozitätsbeziehung führt abschließend somit zum gleichen Ergebnis wie die thermodynamische Betrachtung unter Ausgrenzung der irreversiblen Prozesse von den thermoelektrischen Effekten.

Ein gutes Thermoelektrikum muss demnach verschiedene physikalische Eigenschaften haben. Um unter SCC einen hohen Stromfluss zu erhalten, muss das wirkende elektrische Feld möglichst groß sein. Dazu sind nach Gleichung 2.24 sowohl eine hohe elektrische Leitfähigkeit als auch ein großer Seebeck-Koeffizient notwendig. Um die Energieerzeugung aufrechterhalten zu können, darf der Temperaturgradient nicht erlöschen. Eine niedrige Wärmeleitfähigkeit ist daher notwendig. Betrachtet man den Term links unten in der Transportkoeffizientenmatrix (Gleichung 2.24), wird eine weitere gravierende Kreuzbeziehung deutlich. Die Kombination des Terms mit Gleichung 2.5 liefert mit dem Temperaturgradienten eine gekoppelte Peltier-Thomson-Wärme. Somit wirkt ein hoher Seebeck-Koeffizient wiederum dem Temperaturgradienten entgegen. Die Kreuzeffekte machen die gezielte Suche nach einem Material, das für die thermoelektrische Energieerzeugung genutzt und optimiert werden soll, ausgesprochen schwierig. Die Korrelation der drei Größen  $\alpha$ ,  $\sigma$  und  $\kappa$  unterscheidet sich für verschiedene Materialklassen in Abhängigkeit sowohl von den Ladungsleitungsmechanismen als auch von den Streueffekten von Ladungsträgern und Phononen. Zusätzlich muss die Temperaturabhängigkeit berücksichtigt werden. Verlässt man das mikroskopische Regime und betrachtet das Gesamtsystem, kommen zusätzlich thermomechanische Faktoren zum Tragen. Am Aufbau eines TEG sind mindestens zwei Materialien beteiligt, das p-Typ- und das n-Typ-Material. Diese müssen sowohl thermoelektrisch, thermodynamisch als auch thermomechanisch kompatibel sein. Beispielsweise müssen die thermischen Ausdehnungskoeffizienten in einem ähnlichen Bereich liegen, um im Temperaturgradienten eine Beschädigung des Moduls zu vermeiden. Chemische Veränderungen wie eine Degradation der Dotierungsbestandteile im Material (z.B. durch den Soret-Effekt [49, 50]) oder Reaktionen zwischen den Kontaktmaterialien oder mit der Umgebung sind ebenfalls zu berücksichtigen. Auch die Anwendung ist entscheidend und beeinflusst die Wahl des Materials. Thermoelektrische Generatoren (TEGs) im dynamischen Umfeld wie beispielsweise im Automobil müssen gegen Ermüdung durch Vibration resistent sein, niedrige innere Spannungen und eine geringe Verformung durch Temperatur aufweisen.

---

### 2.1.2 Seebeck-Koeffizient

---

Die Basis für die thermoelektrische Energieumwandlung bildet der Seebeck-Effekt (Gleichung 2.1), der aus der Spannung und Temperaturdifferenz direkt bestimmt werden kann. Wie erwähnt, kann man den Seebeck-Koeffizienten für das unbekannte Material bestimmen, wenn man  $\alpha(T)$  des Kontaktmaterials kennt. Beispielsweise kann man einen Supraleiter unterhalb seiner Sprungtemperatur wählen, woraus nach der Transportkoeffizientenmatrix (vergleiche 2.24) ein Seebeck-Koeffizient von 0 V/K resultiert. Die Sprungtemperaturen liegen aber typischerweise weit unterhalb Raumtemperatur und somit in einem für thermoelektrische Anwendungen uninteressanten Bereich. Ein Halbleiter mit hohem Seebeck-Koeffizienten kann auch mit einem Metall mit niedrigem Seebeck-Koeffizienten kombiniert werden, womit man näherungsweise  $\alpha$  des Halbleiters bestimmt. Gleichung 2.1 zeigt aber auch, dass der relative Seebeck-Koeffizient

einer Leiterschleife nur von der Änderung des elektrischen Potentials mit der Temperatur abhängt. In Absolutwerten ausgedrückt ergibt sich aus 2.2 nach Umformen Gleichung 2.25.

$$\Delta\alpha_{1,2} = \frac{U_{Seebeck}}{\Delta T} = \frac{\phi_W - \phi_K}{T_H - T_K} \quad (2.25)$$

mit

$$\phi \quad \text{Elektrisches Potential / V}$$

Wie bereits beschrieben führt der Temperaturgradient zu einer Beschleunigung der Ladungsträger von warm nach kalt, woraus ein konstanter Thermodiffusionsstrom von der heißen zur kalten Seite entsteht. Dem wiederum wirkt der einsetzende Gradient im elektrochemischen Potential entgegen, der sich aus den Gradienten der elektrischen Feldstärke und des chemischen Potentials zusammensetzt. In einer Leiterschleife, aufgebaut aus zwei Materialien (Abbildung 2.1), tritt der Gradient des chemischen Potentials zwar lokal auf, addiert sich aber über das gesamte System zu  $\mu_C = 0$  [51]. Das macht die Bestimmung des absoluten Seebeck-Koeffizienten eines Materials recht schwierig, wenn man keinen temperaturabhängigen Referenzwert hat. Betrachtet man nur ein Material ohne Kontakt im Temperaturgradienten, kann das elektrochemische Potential beziehungsweise dessen Gradient ausgehend von der elektrischen Flussdichte in Gleichung 2.24 formuliert werden. Die Matrixmultiplikation liefert für  $J$  die folgende Beziehung.

$$J = \sigma \cdot E - \sigma \alpha \cdot \nabla T \quad (2.26)$$

$$\frac{J}{\sigma} = E - \alpha \cdot \nabla T \quad (2.27)$$

Kombiniert mit Gleichung 2.22 und für OCC ( $J = 0$ ) ergibt sich mit den folgenden beiden Gleichungen der Seebeck-Koeffizient als Proportionalitätskonstante der Gradienten des elektrochemischen Potential und der Temperatur.

$$-\frac{\nabla \mu_E}{e} = \alpha \cdot \nabla T$$

$$\mu_E = e \cdot \phi + \mu_C \quad (2.28)$$

$$\alpha = -\frac{\nabla \mu_E / e}{\nabla T} = -\frac{\nabla \mu_C / e + \nabla \phi}{\nabla T} \quad (2.29)$$

Diese rein qualitative Betrachtung führt zu keiner Lösung. Die Bewegung der Ladungsträger in den Gradienten hängt vom Leitungsmechanismus und somit vom betrachteten Material ab. Für lokalisierte Ladungsträger, wie sie in manchen Oxiden vorliegen, wurde ein Mechanismus beschrieben, bei dem sich Polaronen durch den Kristall bewegen. Diese Quasiteilchen werden aus Elektronen und dem polarisierten Gitter gebildet. Die Diffusion ist thermisch aktiviert und die mittlere freie Weglänge zwischen Streuereignissen ist hoch. Die thermoelektrischen Eigenschaften für schmalbandige Halbleiter werden unter Berücksichtigung der Einstein'schen Diffusionsrelation beschrieben [52].

Die Ladungsträger der zweiten Klasse von Materialien, Halbleiter mit breiten Bändern und Metalle, sind stark delokalisiert und bewegen sich daher relativ frei im Festkörper. Die mittlere, freie Weglänge zwischen zwei Streuereignissen ist groß und hängt von der Energie ab. Zur Beschreibung des statistischen Verhaltens von thermodynamischen Systemen nahe dem Gleichgewicht kann für diese Klasse die Boltzmann-Transportgleichung herangezogen werden. Damit wird die Wahrscheinlichkeit berechnet, mit der Ladungsträger zum einen einen gegebenen, infinitesimal kleinen Raum um einen gegebenen Ort und zum anderen

einen ebenfalls infinitesimal kleine Region im Impulsraum besetzen. In einem Nichtgleichgewichtssystem ist die Bewegung zusätzlich noch zeitabhängig. Die Boltzmann-Transportgleichung ist eine halbklassische Herangehensweise auf Basis der Newton'schen Gesetze, die die Heisenberg'schen Unschärferelation vernachlässigt und somit nicht der Quantenmechanik folgt. Elektronen-Elektronen-Wechselwirkungen werden nur oberflächlich beschrieben und die Flugzeit der betrachteten Teilchen muss verglichen mit der Kollisionszeit groß sein, damit sie Gültigkeit hat.

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{Kraft}} + \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{Diffusion}} + \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{Kollision}} \quad (2.30)$$

mit

$f$  Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion

Die Besetzungswahrscheinlichkeit ist also von drei Faktoren zeitlich abhängig. Diffusion führt das System zurück ins Gleichgewicht. Lokale Fluktuationen können im betrachteten System ebenfalls statistisch auftreten, mitteln sich insgesamt aber wieder aus. Eine äußere Kraft, die sich aus anteilig aus einem magnetischen sowie einem elektrischen Feld zusammensetzen kann, verändert die Besetzungswahrscheinlichkeiten ebenfalls und wird durch den zweiten Term beschrieben. Der dritte Term wird den intern wirkenden Kräften zugeschrieben, die aus den Kollisionen der Spezies untereinander resultieren. Der Phasenraum ist wie folgt definiert.

$$d^3r \, d^3p = dx \, dy \, dz \, dp_x \, dp_y \, dp_z \quad (2.31)$$

mit

$p$  Impuls /  $\text{kg} \cdot \text{m/s}$

Die Boltzmann-Transportgleichung 2.33 lässt sich unter Einbeziehung der klassischen Formeln aus dem totalen Differential beschreiben.

$$p = m \cdot v = F \cdot t \quad (2.32)$$

mit

$m$  Masse /  $\text{kg}$

$v$  Geschwindigkeit /  $\text{m/s}$

$F$  Kraft /  $\text{N}$

$$\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{Kollision}} = \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{p}{m} \cdot \nabla f + F \cdot \frac{\partial f}{\partial p} \quad (2.33)$$

Werden Wechselwirkungen nicht berücksichtigt oder ist die mittlere, freie Weglänge zwischen zwei Stößen größer als die Dimensionen des Festkörpers, ist der linke Term gleich null und die Transportgleichung lässt

sich exakt lösen. Sollen Wechselwirkungen berücksichtigt werden, muss zur Lösung das Kollisionsdifferential genähert werden.

Die beiden Flussdichten  $J$  und  $J_Q$  werden im Folgenden allgemein unter Kombination der makroskopischen und mikroskopischen Größen hergeleitet. Aus Gleichung 2.19 ergibt sich die elektrische Flussdichte (Gleichung 2.34) unter Verwendung der Ladungsträgerdichte und der Driftgeschwindigkeit der Ladungsträger, die aus den beiden äußeren Kräften  $F_D$  und  $F_E$  resultiert (vgl. Kapitel 2.1.1). Ohne externe Kraft bewegen sich die Ladungsträger zufällig im Festkörper gemäß ihrer thermischen Energie. Wird ein äußeres elektrisches Feld angelegt, werden sie in Feldrichtung beschleunigt. Diese richtungsabhängige Geschwindigkeit wird als Driftgeschwindigkeit bezeichnet. Kombiniert mit der zufälligen, thermisch angeregten Bewegung ergibt sich die Gruppengeschwindigkeit der Ladungsträger beziehungsweise der Wellenpakete in Abhängigkeit vom Wellenvektor.

$$J(t, \vec{r}) = e \cdot \frac{N_q}{V} \cdot \nu(\vec{E}) = e \cdot n_q(t, \vec{r}) \cdot \nu(\vec{E}) \quad (2.34)$$

mit

$$\begin{aligned} N_q & \text{ Gesamtanzahl der Ladungsträger im Festkörper} \\ \nu(\vec{E}) & \text{ Driftgeschwindigkeit der Ladungsträger im äußeren Feld / m/s} \\ \vec{r} & \text{ Ortsvektor} \\ n_q(t, \vec{r}) & \text{ Ladungsträgerdichte / } 1/\text{cm}^3 \end{aligned}$$

Die Quantenmechanik fasst einen Ladungsträger als Bloch-Welle auf, der sich mit der Gruppengeschwindigkeit in Richtung des Wellenvektors im Impulsraum bewegt. Die Anwendung des Hamilton-Operators auf die Bloch-Funktion liefert die Energie des Ladungsträgers als Eigenwert. Die Größen der Wellenfunktion hängen voneinander ab (Gleichung 2.35 und 2.36).

$$\vec{p} = \hbar \cdot \vec{k} = m^* \cdot \nu(\vec{k}) \quad (2.35)$$

mit

$$\begin{aligned} \vec{k} & \text{ Wellenvektor / } 1/\text{m} \\ \nu(\vec{k}) & \text{ Gruppengeschwindigkeit eines Ladungsträgers / m/s} \\ \hbar & \text{ Reduziertes Planck'sches Wirkungsquantum} \\ m^* & \text{ Effektive Masse des Ladungsträgers / kg} \end{aligned}$$

Die Dispersionsrelation gibt die Abhängigkeit der Energie vom Wellenvektor an. Zur Vereinfachung werden parabolische Bänder angenommen ( $\varepsilon \propto \vec{k}^2$ ).

$$\varepsilon_q(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 \cdot \vec{k}^2}{2 \cdot m^*} \quad (2.36)$$

mit

$$\varepsilon_q \text{ Energie des Ladungsträgers / eV}$$

Die effektive Masse des Wellenpakets berücksichtigt die Beeinflussung der Mobilität der Ladungsträger durch elektrische oder magnetische Felder (Sommerfeld-Theorie). Sie hängt vom Energieband, in dem sich der Ladungsträger befindet, und von dessen Wellenvektor ab. Weiterhin ist  $m^*$  anisotrop in anisotropen Kristallstrukturen und somit ein Tensor, wird aber zur Vereinfachung im Folgenden isotrop gemittelt angenommen. Die Mobilität hängt nach Drude von  $m^*$  ab (Gleichung 2.37).

$$\mu = \frac{q}{m^*} \bar{\tau} = \frac{q \cdot \lambda}{m^* \cdot \nu(\vec{E})} \quad (2.37)$$

$$\lambda = \lambda_0 \cdot (\varepsilon)^{r_s} \quad (2.38)$$

$$\tau = \tau_0 \cdot (\varepsilon)^{r_s} \quad (2.39)$$

mit

- $\mu$  Mobilität der Ladungsträger im elektrischen Feld /  $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$
- $\tau$  Relaxationszeit / mittlere Stoßzeit der Ladungsträger / s
- $\lambda$  Mittlere, freie Weglänge der Ladungsträger / m
- $\varepsilon$  Mittlere Energie der Ladungsträger / J
- $r_s$  Streukoeffizient

Die mittlere, freie Weglänge der Ladungsträger verbindet die Mobilität mit den verschiedenen Streumechanismen, die im Festkörper auftreten. Sie werden durch die Streukoeffizienten berücksichtigt, die für jeden Streumechanismus unterschiedliche Werte zwischen  $r_s = -1/2$  bis  $3/2$  annehmen und aus der Potenzgesetz-Näherung resultieren [53].

Analog dazu lässt sich die Wärmestromdichte bestimmen (Gleichung 2.40).

$$J_Q(t, \vec{r}) = \varepsilon(\vec{r}) \cdot n_q(t, \vec{r}) \cdot \nu(\vec{E}) \quad (2.40)$$

mit

- $\varepsilon(\vec{r})$  Gesamtenergie am Ort  $r$  / J

Beide Flussdichten sind von den Ladungsträgerdichten sowie von deren Driftgeschwindigkeit abhängig. Zur Berechnung werden die Größen des Systems nun durch ihre mikroskopischen Vertreter beschrieben. Die Ladungsträgerdichte ist die Summe aller Ladungsträger im betrachteten Volumen. Alternativ können die Ladungsträgerdichten aus dem Produkt der Wahrscheinlichkeit, bei gegebener Temperatur einen Zustand mit der Energie  $\varepsilon_q$  zu besetzen, und der Zustandsdichten bei dieser Energie berechnet werden. In ähnlicher Weise erhält man auch die mittlere Geschwindigkeit. Sie ist die Summe aller Gruppengeschwindigkeiten der Ladungsträger.

Die Wahrscheinlichkeit, einen Zustand gegebener Energie zu besetzen, kann unterschiedlich beschrieben werden. Voraussetzung ist jeweils, dass das System im Gleichgewicht ist. Teilchen, die sich frei und ungestört im Raum bewegen können, folgen der Maxwell-Boltzmann-Statistik (Gleichung 2.41). Diese berücksichtigt

keine Wechselwirkungen und ist somit nur bedingt auf Teilchen anwendbar, die der Quantenmechanik gehorchen. Diese Bedingungen sind bei stark verdünnten Systemen und hohen Temperaturen gegeben. Sollen schwache Wechselwirkungen und das Pauli-Prinzip berücksichtigt werden, kann für Fermionen die Fermi-Dirac-Statistik (Gleichung 2.42) herangezogen werden [54]. Bosonen wie das Phonon werden hingegen mit der Bose-Einstein-Statistik (Gleichung 2.43) beschrieben.

$$f_{MB}(\varepsilon_i; T, \mu) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{k_B \cdot T}}} \quad (2.41)$$

$$f_{FD}(\varepsilon_i; T, \mu_E) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_i - \mu_E}{k_B \cdot T}} + 1} \quad (2.42)$$

$$f_{BE}(\varepsilon_i; T, \mu) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{k_B \cdot T}} - 1} \quad (2.43)$$

mit

$\bar{n}_i$  Besetzungswahrscheinlichkeit des Zustandes  $i$

$\varepsilon_i$  Diskrete Energie eines Zustands  $i$

$k_B$  Boltzmann-Konstante

Die Fermionen besetzen demnach ein diskretes Energieniveau mit der Wahrscheinlichkeit  $\bar{n}_i$ . Als Symmetriepunkt der Verteilungen ist für die Bose-Einstein- und die Maxwell-Boltzmann-Statistik das chemische und für die Fermi-Dirac-Statistik das elektrochemische Potential gewählt, da Bosonen und wechselwirkungsfreie Teilchen nicht durch ein äußeres elektrisches Feld beeinflusst werden. Setzt man das elektrochemische Potential  $\mu_E$  gleich der Fermi-Energie, geht die Fermi-Dirac- in die Fermi-Verteilung über. Die Temperaturabhängigkeit von  $\mu$  wird somit vernachlässigt. Jede dieser Wahrscheinlichkeiten entspricht dann einem Ein-Partikel-Energiezustand identischer Teilchen im Phasenraum. Das Vielteilchensystem wird daher als Sammlung vieler Einteilchensysteme genähert. Für große Energien lassen sich sowohl die Fermi-Dirac- als auch die Bose-Einstein- mit der Boltzmann-Verteilung nähern, da der Exponentialterm dominiert. Abbildung 2.3 stellt die Verteilungsfunktionen dar. In einem dreidimensional ausgedehnten Leiter können die Energiezustände als quasi-kontinuierlich aufgefasst werden. Bei  $T = 0$  K befinden sich die Ladungsträger im Grundzustand. Steigt die Temperatur an, werden höhere Energieniveaus oberhalb des Symmetriepunktes der Fermi-Dirac-Verteilung ebenfalls statistisch von Ladungsträger besetzt. Da das Pauli-Prinzip berücksichtigt wurde, kann die Verteilung nur im Maximum den Wert 1 annehmen, was der Besetzung des Zustandes entspricht. Diese Einschränkung gilt nicht bei der Bose-Einstein-Verteilung. Bei  $\varepsilon - \mu = 0$  ist  $f(\varepsilon)$  immer gleich  $1/2$ . Unter der Annahme einer Abweichung vom Symmetriepunkt gibt die Auftragung der Verteilung gegen den Kehrwert des Exponenten die Temperaturabhängigkeit wider, die bereits bei größer 10 einen Wert von annähernd  $f = 0,5$  hat. Die rechte Abbildung verdeutlicht, dass bei Halbleitern mit einer Bandlücke größer als  $2k_B T$  die Fermi-Dirac- in guter Näherung durch die Maxwell-Boltzmann-Statistik ersetzt werden kann. Gleiches gilt auch für die Bose-Einstein-Statistik.

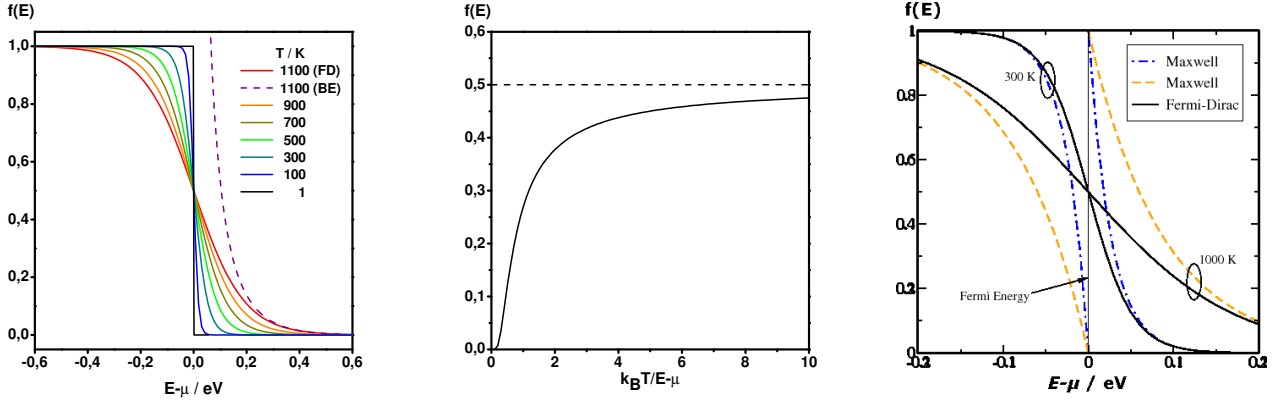


Abb. 2.3.: links: Fermi-Dirac-Verteilung in Abhängigkeit der Energiedifferenz für unterschiedliche Temperaturen und zum Vergleich die Bose-Einstein-Verteilung (BE) bei 1100 °C; Mitte: Temperaturabhängigkeit der Besetzungswahrscheinlichkeiten  $f$  gegen  $\frac{k_B \cdot T}{\varepsilon - \mu}$  für  $\varepsilon > \mu$ ; rechts: Vergleich zwischen der Fermi-Dirac- und der Maxwell-Boltzmann-Statistik [53].

Für intrinsische Halbleiter kann die Besetzung der Energiezustände sehr gut mit der Fermi-Dirac-Statistik beschrieben werden. Für Metalle oder entartete Halbleiter muss ein zusätzlicher Term eingeführt werden, der die Mehrfachbesetzung eines Energieniveaus beziehungsweise Entartung der Ladungsträger einbezieht.

$$\bar{n}_{MB}(\varepsilon) = g(\varepsilon) \cdot f_{MB}(\varepsilon) \quad (2.44)$$

$$\bar{n}_{FD}(\varepsilon) = g(\varepsilon) \cdot f_{FD}(\varepsilon) \quad (2.45)$$

$$\bar{n}_{BE}(\varepsilon) = g(\varepsilon) \cdot f_{BE}(\varepsilon) \quad (2.46)$$

mit

$\bar{n}(\varepsilon; T, \mu)$  Teilchendichte

$g(\varepsilon)$  Zustandsdichte (engl. density of states)

Die Zustandsdichte hängt für den einfachen Fall des Fermi-Gases parabolisch von der Energie ab (Gleichung 2.47). In einem realen Festkörper resultiert sie aus der Bandstruktur, welche wiederum von der Kristallstruktur und den Bindungszuständen abhängt und berechnet werden kann.

$$g(\varepsilon) = \frac{m^*}{\hbar^2 \pi^2} \cdot \sqrt{\frac{2m^* \cdot \varepsilon(\vec{k})}{\hbar^2}} \quad (2.47)$$

Werden alle Teilchendichten im infinitesimalen Phasenraum (Gleichung 2.44) summiert, erhält man die Gesamtzahl an Ladungsträgern des Systems  $N_q$ . Die mittlere Driftgeschwindigkeit im elektrischen Feld lässt sich auf ähnliche Weise aus der Summe der Gruppengeschwindigkeiten aller Ladungsträger im System erhalten. Die mittleren, thermischen Geschwindigkeiten der Ladungsträger sind von deren thermischer Energie abhängig und von der Driftgeschwindigkeit überlagert, die aus dem elektrischen Feld resultiert und deutlich kleiner ist. Die Gruppengeschwindigkeit wiederum ergibt sich nach Gleichung 2.35 und 2.36.

$$\nu(\vec{k}) = \frac{\hbar \cdot \vec{k}}{m^*} = \sqrt{\frac{2}{m^*} \cdot \varepsilon_q(\vec{k})} \quad (2.48)$$



Für ein System im Gleichgewicht lassen sich die beiden Flussdichten aus Gleichung 2.34 und 2.40 als Integral ihrer mikroskopischen Größen (Gleichung 2.44 - 2.46, 2.48) anstelle vom Ort nun in Abhängigkeit des Wellenvektors beschreiben. Die Zustandsdichte im  $k$ -Raum beträgt  $\frac{1}{8\pi^3}$  korrigiert mit dem Faktor 2, um beide Spinzustände der Ladungsträger zu berücksichtigen.

$$J(\vec{k}) = \frac{1}{4\pi^3} \cdot \int e \cdot f(\varepsilon(\vec{k})) \cdot \nu(\vec{k}) \cdot d^3k \quad (2.49)$$

$$J_Q(\vec{k}) = \frac{1}{4\pi^3} \cdot \int \varepsilon(\vec{k}) \cdot f(\varepsilon(\vec{k})) \cdot \nu(\vec{k}) \cdot d^3k \quad (2.50)$$

Das thermoelektrische System befindet sich bekanntlich außerhalb des Gleichgewichts. Die Störung aus Gleichung 2.33 muss berücksichtigt werden. Um eine anwendbare Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion  $f$  zu erhalten, werden mehrere Vereinfachungen gemacht und als Näherungen in die Boltzmann-Gleichung eingesetzt. In erster Näherung werden schwache Störungen und somit geringe Auslenkungen aus dem Gleichgewicht angenommen, was die Linearisierung von  $f$  gestattet.

$$f(t) = f_0 + f_1(t) \quad (2.51)$$

Die sich zeitlich ändernde Wahrscheinlichkeitsverteilung  $f(t)$  wird aus der Summe der ungestörten Fermi-Dirac-Verteilung  $f_0$  (Gleichung 2.42) im Gleichgewicht und ihrer zeitabhängigen Störgröße  $f_1(t)$  berechnet. In Kombination mit der Relaxationszeit-Näherung [55, 56] ( $\tau$  in Gleichung 2.39) lässt sich das Kollisionsintegral beschreiben und somit die Verteilungsfunktion mit der Boltzmann-Transportgleichung (Gleichung 2.33) berechnen.

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Kollision}} = -\frac{1}{\tau} \cdot f_1(t) = \frac{f_0 - f(t)}{\tau} = \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{p}{m} \cdot \nabla f + F \cdot \frac{\partial f}{\partial p} \quad (2.52)$$

Die Annahme schwacher Störungen und somit eine geringe Auslenkung des Systems vom Gleichgewicht sowie geringe lokale Gradienten werden formal berücksichtigt.

$$\frac{\partial f}{\partial t} \ll \frac{p}{m} \nabla f \quad \wedge \quad f_0 - f(t) \ll f_0 \quad (2.53)$$

Daraus resultiert das partielle Differential nach dem Impuls.

$$\frac{\partial f}{\partial t} \cong 0 \quad \wedge \quad \nabla f \approx \nabla f_0 \quad (2.54)$$

$$\frac{\partial f}{\partial p} \approx \frac{\partial f_0}{\partial p} = \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial p} = \nu \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \quad (2.55)$$

Die Verteilungsfunktion ändert sich abhängig von der Zeit  $t$  viel geringer als vom Ort  $\vec{r}$  und kann daher vernachlässigt werden. Weiterhin kann  $\nabla f(t)$  durch die ungestörte Verteilungsfunktion  $\nabla f_0$  ersetzt werden, da das Störintegral  $f_1$  sehr klein ist. Die Änderung in Abhängigkeit vom Impuls wird weiterhin durch die Abhängigkeit von der Energie ersetzt. Führt man alle Änderungen in die Boltzmann-Gleichung ein, ersetzt die Skalare durch ihre Vektoren sowie den Impuls durch die Geschwindigkeit und berücksichtigt als äußere Kraft nur ein externes elektrisches Feld, ergibt sich Gleichung 2.56 [57, 58].

$$\frac{f_0 - f(t)}{\tau} = \nu(\vec{k}) \cdot \left( \nabla f_0 + e \cdot \vec{E}_{ext.} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon(\vec{k})} \right) \quad (2.56)$$

mit

$$\vec{E}_{ext.} \quad \text{Externes elektrisches Feld} / \text{V/m}$$

Durch Umformen erhält man die Störgröße  $f_1(t)$ .

$$f_1(t) = -\tau \cdot \nu(\vec{k}) \cdot \left( \nabla f_0 + e \cdot \vec{E}_{ext.} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon(\vec{k})} \right) \quad (2.57)$$

Im nächsten Schritt wird die örtliche Änderung der Wahrscheinlichkeitsverteilung  $\nabla f_0$  ersetzt. Zuerst definiert man dazu eine reduzierte Energie  $\eta$ .

$$\eta = \frac{\varepsilon_i - \mu}{k_B \cdot T} \quad (2.58)$$

mit

$$\eta \quad \text{Reduzierte Energie}$$

Das partielle Differential aus Gleichung 2.55 wird mit um das Differential  $\partial\eta$  erweitert und umgeformt.

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} &= \frac{\partial f_0}{\partial \eta} \cdot \frac{\partial \eta}{\partial \varepsilon} = \frac{\partial f_0}{\partial \eta} \cdot \frac{1}{k_B T} \quad \Bigg| \Leftrightarrow \\ \frac{\partial f_0}{\partial \eta} &= k_B T \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \end{aligned} \quad (2.59)$$

Weiterhin wird das partielle Differential der reduzierten Energie nach dem Ort gebildet.

$$\nabla \eta = \frac{\nabla \varepsilon(\vec{k}) - \nabla \mu}{k_B T} = \frac{\varepsilon(\vec{k}) - \mu}{k_B T^2} \nabla T \quad (2.60)$$

Für parabolische Bänder (Gleichung 2.36) ist die Änderung der Energie mit dem Ort gleich null. Man bildet das totale Differential der Wahrscheinlichkeitsverteilung  $\nabla f_0$  und setzt Gleichung 2.59 und 2.60 ein.

$$\begin{aligned} \nabla \varepsilon(\vec{k}) &= 0 \\ \nabla f_0 &= \frac{\partial f_0}{\partial \eta} \nabla \eta = k_B T \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \nabla \eta = -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \left( \nabla \mu + \frac{\varepsilon(\vec{k}) - \mu}{T} \nabla T \right) \end{aligned} \quad (2.61)$$

Aus Gleichung 2.57 und 2.61 ergibt sich die Störgröße  $f_1$  beziehungsweise die zeitabhängige Verteilungsfunktion  $f(t)$ .

$$f_1(t) = -\tau \cdot \nu(\vec{k}) \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon(\vec{k})} \cdot \left( -\frac{\varepsilon(\vec{k}) - \mu}{T} \nabla T - \nabla \mu + e \cdot \vec{E}_{ext.} \right) \quad (2.62)$$

$$f(t) = f_0 - \tau \cdot \nu(\vec{k}) \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon(\vec{k})} \cdot \left( -\frac{\varepsilon(\vec{k}) - \mu}{T} \nabla T - \nabla \mu + e \cdot \vec{E}_{ext.} \right) \quad (2.63)$$

Mit Gleichung 2.63 lässt sich Gleichung 2.50 zeitabhängig und nahe dem Gleichgewicht beschreiben.

$$J(\vec{k}) = \frac{1}{4\pi^3} \cdot \int e \cdot \nu(\vec{k}) \cdot d^3k \cdot \left( f_0 - \tau \cdot \nu(\vec{k}) \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon(\vec{k})} \cdot \left( -\frac{\varepsilon(\vec{k}) - \mu}{T} \nabla T - \nabla \mu + e \cdot \vec{E}_{ext.} \right) \right) \quad (2.64)$$

Um die berechnete Zustandsdichte des Festkörpers einsetzen zu können, empfiehlt sich das Transformieren des infinitesimalen Volumens des  $k$ -Raums  $d^3k$  in  $d\varepsilon$ . Das Volumen im  $k$ -Raum, das von den Ladungsträgern des Fermi-Gases im Festkörper eingenommen werden kann, entspricht einer Kugel mit dem Radius  $k$ .

$$\frac{d^3k}{4\pi^3} = \frac{k^2 dk}{\pi^2} \quad (2.65)$$

Gleichung 2.36 wird umgestellt.

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 \cdot \vec{k}^2}{2 \cdot m^*} \Leftrightarrow k = \sqrt{\frac{2m^*\varepsilon}{\hbar^2}} \quad (2.66)$$

$$\frac{d\varepsilon}{dk} = \frac{\hbar^2}{m^*} k \Leftrightarrow k dk = \frac{m^*}{\hbar^2} d\varepsilon \quad (2.67)$$

Kombiniert man nun die drei Gleichungen, erhält man unter Substitution mit Gleichung 2.47.

$$\frac{k^2 dk}{\pi^2} = \frac{m^*}{\hbar^2 \pi^2} \cdot \sqrt{\frac{2m^*\varepsilon}{\hbar^2}} d\varepsilon = g(\varepsilon) d\varepsilon \quad (2.68)$$

Für den allgemeinen Fall realer Bandstrukturen wird die Zustandsdichte  $D(\varepsilon)$  anstelle  $g(\varepsilon)$  verwendet.

$$\frac{k^2 dk}{\pi^2} = D(\varepsilon) d\varepsilon \quad (2.69)$$

Einsetzen von 2.68 in Gleichung 2.64, Auflösen der Klammern und Einführung des elektrischen Feldes  $E$  nach Gleichung 2.22 und 2.28 liefert die elektrische Stromdichte.

$$\begin{aligned} J(\vec{k}) &= \int e \cdot D(\varepsilon) \cdot \nu(\vec{k}) \cdot f_0 \cdot d\varepsilon \quad | \quad \cong 0 \text{ (vgl. 2.49)} \\ &+ \int e \cdot D(\varepsilon) \cdot \nu(\vec{k}) \nu(\vec{k}) \cdot d\varepsilon \cdot \tau \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon(\vec{k})} \cdot \frac{\varepsilon(\vec{k}) - \mu}{T} \nabla T \\ &- \int e^2 \cdot D(\varepsilon) \cdot \nu(\vec{k}) \nu(\vec{k}) \cdot d\varepsilon \cdot \tau \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon(\vec{k})} \cdot E \end{aligned} \quad (2.70)$$

Das erste Integral entspricht genau dem Ausgangspunkt eines ungestörten Systems im Gleichgewicht, so dass die elektrische Stromdichte im Mittel gleich 0 ist und der Term entfällt. Zur Vereinfachung wird ein allgemeiner Tensor zweiter Stufe eingeführt.

$$K_n = - \int D(\varepsilon) \cdot \nu(\vec{k}) \nu(\vec{k}) \cdot \tau \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon(\vec{k})} \cdot (\varepsilon(\vec{k}) - \mu)^n \cdot d\varepsilon \quad (2.71)$$

mit

$$K_n \quad \text{Tensor zweiter Stufe} \quad (2.72)$$

Mit  $K_n$  lässt sich Gleichung 2.70 vereinfachen.

$$J(\vec{k}) = e^2 K_0 E - \frac{e}{T} K_1 \nabla T \quad (2.73)$$

Kombiniert man mit Gleichung 2.26, lassen sich die elektrische Leitfähigkeit und der Seebeck-Koeffizient als Ausdruck des allgemeinen Tensors  $K_n$  ausdrücken.

$$\sigma = e^2 K_0 \quad (2.74)$$

$$\alpha = \frac{1}{e T} \frac{K_1}{K_0} \quad (2.75)$$

Setzt man die beiden Tensoren ein und lässt die Abhängigkeit vom Wellenvektor formal weg, erhält man den Ausdruck

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{1}{e T} \left| \frac{\int D(\varepsilon) \cdot \nu \nu \cdot \tau \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \cdot (\varepsilon - \mu) \cdot d\varepsilon}{\int D(\varepsilon) \cdot \nu \nu \cdot \tau \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \cdot d\varepsilon} \right| \Leftrightarrow \\ \alpha &= -\frac{1}{e T} \left( \mu - \frac{\int D(\varepsilon) \cdot \nu \nu \cdot \tau \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \cdot \varepsilon \cdot d\varepsilon}{\int D(\varepsilon) \cdot \nu \nu \cdot \tau \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \cdot d\varepsilon} \right) \end{aligned} \quad (2.76)$$

Unter Substitution mit Gleichung 2.39, 2.47 und 2.48 lässt sich Gleichung 2.76 umwandeln und vereinfachen.

$$\begin{aligned} \alpha &= -\frac{1}{e T} \left( \mu - \frac{\tau_0 \frac{2}{m^*} \frac{m^*}{\hbar^2 \pi^2} \sqrt{\frac{2m^*}{\hbar^2}} \int \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \cdot \varepsilon(\vec{k})^{1/2} \varepsilon \varepsilon(\vec{k}) (\varepsilon)^{r_s} d\varepsilon}{\tau_0 \frac{2}{m^*} \frac{m^*}{\hbar^2 \pi^2} \sqrt{\frac{2m^*}{\hbar^2}} \int \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \cdot \varepsilon(\vec{k})^{1/2} \varepsilon(\vec{k}) (\varepsilon)^{r_s} d\varepsilon} \right) \\ &= -\frac{1}{e T} \left( \mu - \frac{\int \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \cdot (\varepsilon)^{r_s+5/2} d\varepsilon}{\int \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \cdot (\varepsilon)^{r_s+3/2} d\varepsilon} \right) \end{aligned} \quad (2.77)$$

Wendet man die Produktregel in den Grenzen von  $\varepsilon = 0 - \infty$

$$\int_0^\infty \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \cdot \varepsilon^s d\varepsilon = f_0 \varepsilon^s \Big|_0^\infty - s \int_0^\infty f_0 \varepsilon^{s-1} d\varepsilon = -s \int_0^\infty f_0 \varepsilon^{s-1} d\varepsilon \quad (2.78)$$

auf Gleichung 2.77 an, ergibt sich Gleichung 2.79.

$$\alpha = -\frac{1}{e T} \left( \mu - \frac{(r_s + \frac{5}{2}) \int_0^\infty f_0 \cdot (\varepsilon)^{r_s+3/2} d\varepsilon}{(r_s + \frac{3}{2}) \int_0^\infty f_0 \cdot (\varepsilon)^{r_s+1/2} d\varepsilon} \right) \quad (2.79)$$

Reduziert man die Energie und das chemische Potential um  $k_B T$  gemäß der folgenden Gleichungen, lässt sich das Integral in Gleichung 2.82 konvertieren.

$$\eta = \frac{\mu}{k_B T} \quad \wedge \quad \zeta = \frac{\varepsilon}{k_B T} \quad (2.80)$$

$$\int_0^\infty f_0 \cdot \varepsilon^s d\varepsilon = (k_B T)^{s+1} \int_0^\infty f_0(\zeta, \eta) \cdot \zeta^s d\zeta = (k_B T)^{s+1} F_n(\eta) \quad (2.81)$$

$$F_n(\eta) = \int_0^\infty f_0(\zeta, \eta) \cdot \zeta^s d\zeta \quad (2.82)$$

mit

$$F_n(\eta) \quad \text{Fermi-Dirac-Integral}$$

Zuletzt lässt sich der Seebeck-Koeffizient wie folgt schreiben.

$$\begin{aligned} \alpha &= -\frac{1}{e T} \left( \mu - k_B T \frac{(r_s + \frac{5}{2}) F_{r_s+3/2}(\eta)}{(r_s + \frac{3}{2}) F_{r_s+1/2}(\eta)} \right) \\ &= -\frac{k_B}{e} \left( \eta - \frac{(r_s + \frac{5}{2}) F_{r_s+3/2}(\eta)}{(r_s + \frac{3}{2}) F_{r_s+1/2}(\eta)} \right) \end{aligned} \quad (2.83)$$

Für die Beschreibung der Seebeck-Koeffizienten von Festkörpern wird eine weitere Vereinfachung gemacht. In Metallen beziehungsweise Halbmetallen ist das chemische Potential um ein Vielfaches größer als  $k_B T$ . Nur Ladungsträger nahe dem Fermi-Niveau tragen zur Leitfähigkeit des Systems bei, was die Entwicklung des Integrals in eine schnell konvergierende Serie ermöglicht. Die Sommerfeld-Entwicklung [59] ergibt für das Fermi-Dirac-Integral unter Berücksichtigung der erwähnten Annahmen Gleichung 2.84.

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{\mu}{k_B T} \gg 0 \quad \wedge \quad \varepsilon - \mu \ll k_B T \\ F_n(\eta) &= \int_0^\infty f_0(\zeta, \eta) \cdot \zeta^s d\zeta = -\frac{1}{n+1} \int_0^\infty \frac{\partial f_0(\zeta, \eta)}{\partial \zeta} \cdot \zeta^{s+1} d\zeta \\ &= \frac{\eta^{s+1}}{s+1} + s \eta^{s-1} \frac{\pi^2}{6} + \dots \end{aligned} \quad (2.84)$$

Einsetzen von Gleichung 2.84 in 2.83 und Vereinfachen liefert die Mott-Formel für Metalle und Halbmetalle [60–62].

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{Metall}} &= -\frac{k_B}{e} \left( \eta - \frac{(r_s + \frac{5}{2}) \left( \frac{\eta^{r_s+5/2}}{r_s + \frac{5}{2}} + \left( r_s + \frac{3}{2} \right) \eta^{r_s+1/2} \frac{\pi^2}{6} \right)}{(r_s + \frac{3}{2}) \left( \frac{\eta^{r_s+3/2}}{r_s + \frac{3}{2}} + \left( r_s + \frac{1}{2} \right) \eta^{r_s-1/2} \frac{\pi^2}{6} \right)} \right) \\ &= -\frac{\pi^2 k_B}{3e} \frac{k_B T}{\mu} \left( \frac{3}{2} + r_s \right) \end{aligned} \quad (2.85)$$

Man trifft die Annahme, dass das chemische Potential temperaturunabhängig und somit gleich der Fermi-Energie beschrieben für ein Fermi-Gas ist.

$$\mu(T = 0) = \varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2 m^*} (3\pi^2 n)^{2/3} \quad (2.86)$$

mit

$$\varepsilon_F \quad \text{Fermi-Energie / eV} \quad (2.87)$$

So kann der Seebeck-Koeffizient in Abhängigkeit von der Ladungsträgerkonzentration  $n$  ermittelt werden, wenn man die akustische Phononenstreuung als Streumechanismus annimmt und für die Streukoeffizient den Wert  $r_s = -1/2$  einsetzt.

$$\alpha_{\text{Metall}} = \frac{8 \pi^2 k_B^2}{3 e h^2} m^* T \left( \frac{\pi}{3n} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (2.88)$$

Intrinsische Halbleiter haben im Vergleich zu Metallen deutlich weniger Ladungsträger und daher auch ein geringeres chemisches Potential. Dazu kommt, dass im Bereich des Fermi-Niveaus keine Ladungsträger vorhanden sind. Da der Nenner der Verteilungsfunktion dann vom exponentiellen Teil dominiert wird, kann in guter Näherung die Maxwell-Boltzmann-Verteilung statt der Fermi-Dirac-Verteilung verwendet werden. Das betrachtete Integral aus Gleichung 2.82 geht dann in die Gamma-Funktion 2.89 über.

$$F_n(\eta) = \int_0^\infty f_{MB}(\zeta, \eta) \cdot \zeta^s d\zeta = \int_0^\infty \frac{\zeta^s}{e^{\zeta-\eta}} d\zeta = e^\eta \int_0^\infty \frac{\zeta^s}{e^\zeta} d\zeta = e^\eta \Gamma(s+1) \quad (2.89)$$

Man nutzt die rekursive Eigenschaft der Gamma-Funktion.

$$\Gamma(s+1) = s \cdot \Gamma(s)$$

Das Einsetzen der Gamma-Funktion in Gleichung 2.83 führt zu folgendem Ausdruck für einen Typ Ladungsträger.

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{Halbleiter}} &= -\frac{k_B}{e} \left( \eta - \frac{(r_s + \frac{5}{2}) \Gamma(r_s + 5/2)}{(r_s + \frac{3}{2}) \Gamma(r_s + 3/2)} \right) \\ &= \frac{k_B}{e} \left( \eta + (r_s + \frac{5}{2}) \right) = \frac{k_B}{e} (\eta + A_W) \end{aligned} \quad (2.90)$$

$A_W$  wurde als ‘Transportwärme’ aufgefasst [63] und ist definiert als

$$A_W = \frac{\langle \nu \varepsilon \lambda \rangle}{\langle \nu \lambda \rangle k_B T} = \frac{\langle \nu \varepsilon \lambda \rangle}{D_{LT} k_B T} \quad (2.91)$$

mit

$$D_{LT} \quad \text{Diffusionskoeffizient der Ladungsträger / m}^2\text{/s}$$

Intrinsische Halbleiter weisen gleich viele Löcher wie Elektronen auf. Da sich die Diffusionskoeffizienten der Ladungsträgertypen unterscheiden, muss zur Berechnung des Seebeck-Koeffizienten eines beliebigen intrinsischen Halbleiters Gleichung 2.3 herangezogen werden. Daraus lässt sich weiterhin die Bandlücke berechnen [64].

---

### 2.1.3 Elektrische Leitfähigkeit

---

Aus der Übersicht geht bereits hervor, dass neben dem Seebeck-Koeffizienten eine weitere physikalische Eigenschaft des Systems für die Nutzung des thermoelektrischen Effekts eine günstige Größenordnung annehmen muss. Hohe elektrische Leitfähigkeiten beider Schenkel eines thermoelektrischen Stromkreises sind für die Flussdichte der Ladungsträger und somit für die Gewinnung von elektrischer Energie entscheidend, auch wenn  $\sigma$  den Seebeck-Koeffizienten schwächt (vergleiche Gleichung 2.75). In einer ersten, oberflächlichen Betrachtung lassen sich Festkörper in drei Klassen von elektrischen Leitern unterteilen. Bei einfachen, ionischen Verbindungen (Oxide, Chloride etc.), Festkörpern mit starkem kovalentem Charakter (Diamant, BN etc.) oder den meisten organischen Verbindungen sind die Ladungsträger stark lokalisiert und die elektrischen Leitfähigkeiten äußerst gering. Die Orbitale unterhalb des Fermi-Niveaus sind komplett besetzt. Weiterhin besteht zwischen dem obersten, besetzten und dem untersten, unbesetzten Orbital ein großer energetischer Unterschied, den Elektronen selbst durch starke thermische Anregung nicht oder nur in sehr kleiner Anzahl überwinden können (vergleiche Abb. 2.3). Somit sind die Orbitale oberhalb des Fermi-Niveaus zumeist unbesetzt. Solche Nichtleiter oder Isolatoren haben dann zwar hohe Seebeck-Koeffizienten, dennoch sind sie für die thermoelektrische Energieumwandlung wegen der geringen elektrischen Leitfähigkeiten uninteressant. Typischerweise haben Isolatoren Bandlücken größer 4 eV, ihre Seebeck-Koeffizienten sind größer  $400 \mu\text{V/K}$  bei einer Leitfähigkeit von  $< 10^{-8} \text{ S/m}$ . Des Weiteren gibt es sogenannte Mott-Isolatoren, die trotz kleiner Bandlücke nichtleitend sind [61].

Metalle bilden die zweite Klasse von Leitern. Ihre elektrische Leitfähigkeit lässt sich anschaulich mit dem Bändermodell erklären. Wegen der hohen Anzahl an Elektronen weisen diese im Metall sehr viele Energiezustände mit geringen Abständen auf. Die Elektronen sind frei im Festkörper beweglich, man spricht auch vom Elektronengas. Der metallische Zustand kann im Rahmen des Bändermodells durch drei Anordnungen beschrieben werden. Im ersten Fall ist das Valenzband im Grundzustand nicht vollständig besetzt, das Leitungsband ist unbesetzt und kann in beliebigem energetischem Abstand sein. Zweitens kann ein teilbesetztes Leitungsband vorliegen. Die dritte Möglichkeit stellt die Überlappung des Valenz- und des Leitungsbands dar. In allen Fällen führt die thermische Anregung dazu, dass mit steigender Temperatur immer mehr Elektronen oberhalb des Fermi-Niveaus Zustände besetzen. Zur Beschreibung wird die Fermi-Dirac-Statistik für Fermionen herangezogen. Da die Zustände im Bereich von  $2k_B T$  um das Fermi-Niveau nur teilweise besetzt sind, werden die Elektronen dort mobil. Zwar steigt formal die Anzahl an beweglichen Ladungsträgern mit der Temperatur an, trotzdem sinkt die elektrische Leitfähigkeit mit  $T$ . Die Verringerung von  $\sigma$  lässt sich auf die verkürzte, freie Weglänge  $\lambda$  aus Gleichung 2.38 zurückführen. Die Gitterschwingungen beziehungsweise allgemein die Streuung der Elektronen und somit das Kollisionsintegral in Gleichung 2.30 nehmen zu, die Mobilität der Ladungsträger ab. Die Superposition ergibt, dass bei steigender Temperatur im für die Thermoelektrik relevanten Temperaturbereich von Raumtemperatur bis  $1500^\circ\text{C}$  die Mobilität von Metallen stärker sinkt als die Ladungsträgerkonzentration steigt. Somit sinkt im Gesamten die elektrische Leitfähigkeit, nachdem unterhalb Raumtemperatur ein Maximum durchlaufen wurde. Die Anzahl der Energiezustände wird durch die Bandstruktur beschrieben, die im Fall parabolischer Bänder bereits in Gleichung 2.47 beschrieben ist.

Für reale Festkörper gilt diese Näherung nicht und die Zustandsdichte muss bestimmt werden. Eine Indikation erhält man durch Bandstrukturberechnungen mit DFT auf Basis der Kristallstruktur. Die Bandstruktur gibt die Energie der Zustände in Abhängigkeit vom Wellenvektor an und beruht auf der

Dispersionsrelation, die zuvor parabolisch genähert wurde (vergleiche Gleichung 2.36, für das Fermi-Gas). Die Kristallstruktur hat einen starken Einfluss auf die Dispersionsrelation, was durch die effektive Masse berücksichtigt wird. Für den Fall anisotroper Strukturen und somit anisotroper Wechselwirkungen der Elektronen mit der Umgebung wird  $m^*$  nach Gleichung 2.92 erhalten.

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 \varepsilon(\vec{k})}{dk^2} = \frac{1}{\hbar} \frac{d\nu(\vec{k})}{dk} \quad (2.92)$$

Die effektive Masse hängt demnach von der Änderung der Gruppengeschwindigkeit der Elektronen im  $k$ -Raum ab. Zur Berechnung der Zustandsdichten oder der Ladungsträgerdichten ergibt sich  $m^*$  als geometrisches Mittel aus ihren Komponenten im Impulsraum.

$$\varepsilon(\vec{k}) = \frac{\hbar^2}{2m_x^*} (k_x - k_{0,x})^2 + \frac{\hbar^2}{2m_y^*} (k_y - k_{0,y})^2 + \frac{\hbar^2}{2m_z^*} (k_z - k_{0,z})^2 \quad (2.93)$$

$$m_{DOS}^* = \sqrt[3]{g^2 m_x m_y m_z} \quad (2.94)$$

Soll hingegen die effektive Masse für die elektrische Leitfähigkeit bestimmt werden, wird anstelle des geometrischen das harmonische Mittel berechnet, was auf der Matthiessen'schen Regel für die Berechnung der Mobilität beruht (vgl. 2.37).

$$m_{\text{Mobilität}}^* = 3 \left[ \frac{1}{m_x^*} + \frac{1}{m_y^*} + \frac{1}{m_z^*} \right] \quad (2.95)$$

Während kubische Kristallstrukturen eine isotrope, effektive Masse aufweisen, zeigt sich Richtungsabhängigkeit besonders bei Festkörpern wie Graphit. Entlang der Schichten ist die elektrische Leitfähigkeit metallisch und um ein Vielfaches höher als in Stapelrichtung, wohingegen Graphit quasi ein Isolator ist. Liegt wie beim Graphit eine niedrige Zustandsdichte bei Überlappung des Leitungs- mit dem Valenzband am Fermi-Niveau vor, spricht man stattdessen von Halbmetallen.

Die dritte Klasse rangiert zwischen den Nichtleitern und den Metallen. Die Bandlücke ist bei Halbleitern existent, aber im Gegensatz zu Isolatoren kleiner als 4 eV. Sie lassen sich weiter unterteilen in intrinsische und extrinsische, wobei letztere durch Dotierung erhalten werden. Für den Fall intrinsischer Halbleiter werden durch thermische Anregung Elektronen vom Valenz- in das Leitungsband angeregt. Im gleichen Maße entstehen im Valenzband Löcher. Beide Arten von Ladungsträgern tragen dann in Abhängigkeit von der Struktur des jeweiligen Bandes zur elektrischen Leitfähigkeit bei. Gleichung 2.3 beschreibt die Überlagerung für den Seebeck-Koeffizienten. Um überhaupt Elektronen anzuregen, muss die thermische Energie größer sein als die Bandlücke des Halbleiters. Mit steigender Temperatur tragen nach der Fermi-Dirac-Verteilung immer mehr Elektronen zum Ladungstransport bei. Gleichzeitig dämpfen die steigenden Phononenschwingungen diesen aber wieder. Im Unterschied zu Metallen steigt die Leitfähigkeit mit der  $T$  stark an, da in Abhängigkeit von der Bandlücke bei moderaten Temperaturen nur wenig Ladungsträger vorliegen. Erst bei sehr großen thermischen Energien oberhalb der Arbeitstemperatur von thermoelektrischen Generatoren, wird die Leitfähigkeit wieder kleiner.

Werden Dotierungsmittel in den Festkörper eingebracht, resultiert je nach Typ eine Induzierung von Energieniveaus innerhalb der Bandlücke. Werden Atome mit zusätzlichen Elektronen eingebracht, handelt es sich um eine n-Typ-, bei einer niedrigeren Elektronenanzahl um eine p-Typ-Dotierung. Im ersten Fall



liegen die Energieniveaus knapp unterhalb des Leitungsbandes, weshalb die zur Anregung aufzubringende thermische Energie sehr gering ist und bereits bei tieferen Temperaturen eine moderate Leitfähigkeit im Vergleich zum intrinsischen Halbleiter resultiert. Die p-Typ-Dotierung führt Niveaus knapp oberhalb des Valenzbandes ein. Beides verringert die Bandlücke und die notwendige Anregungsenergie.

Eine Anregung von Elektronen vom Valenz- in das Leitungsband kann mit einer Änderung des Impulses einhergehen. Die Bandstruktur des Materials ist dabei entscheidend. Liegen die beiden Extremwerte der Bänder im Impulsraum übereinander, wie in Abbildung 2.4 links gezeigt, spricht man von einem direkten Übergang und einer direkten Bandlücke. Die Anregung des Elektrons erfolgt ohne Änderung des Wellenvektors  $k$  beziehungsweise ohne Impulsänderung. Sind das Minimum des Leitungs- und das Maximum des Valenzbandes zueinander im  $k$ -Raum verschoben, kann eine Anregung nur unter Änderung des Impulses erfolgen. Abbildung 2.4 stellt rechts den indirekten Bandübergang schematisch dar. Des Weiteren kann

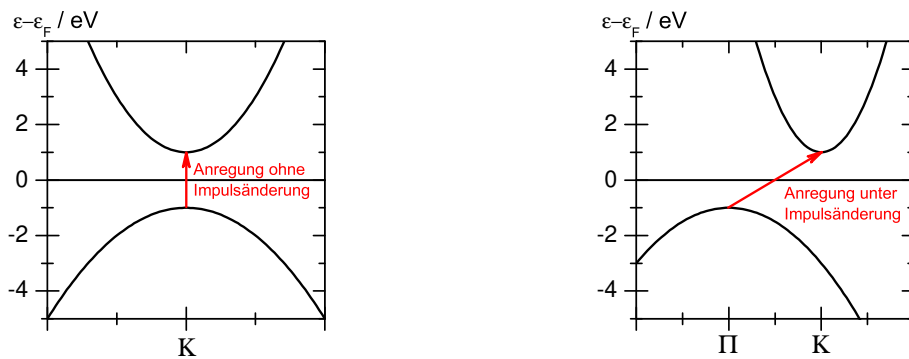


Abb. 2.4.: Schematische Darstellung von Bandstrukturen parabolischer Bänder mit einer Bandlücke von 2 eV; links: direkter Übergang; rechts: indirekter Übergang.

auch ein Interbandübergang induziert werden, der ebenfalls eine Änderung des Impulses benötigt. Anregungen ohne Impulsänderung sind deutlich wahrscheinlicher als diejenigen mit, da zusätzlich zur Energie auch passende Photonen oder Phononen mit dem benötigten Impuls vorliegen müssen.

Die elektrische Leitfähigkeit kann aus Gleichung 2.74 abgeleitet werden, indem man  $K_0$  wie folgt vereinfacht.

$$\sigma = -e^2 \cdot \int D(\varepsilon) \cdot v v \cdot \tau \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \cdot d\varepsilon \quad (2.96)$$

Die Gruppengeschwindigkeit wird gemäß Gleichung 2.48 ersetzt. Wie bereits beschrieben, sind nur Elektronen im Bereich des Fermi-Niveaus beweglich und können zur elektrischen Leitfähigkeit beitragen. Die mittlere Stoßzeit wird als energieunabhängig betrachtet und vor das Integral gezogen.

$$\sigma = -\frac{2e^2}{m^*} \cdot \tau \cdot \int D(\varepsilon) \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \cdot \varepsilon \cdot d\varepsilon \quad (2.97)$$

Führt man nun nach Gleichung 2.37 die Ladungsträgermobilität ein und wendet auf das Integral die Produktregel aus Gleichung 2.78, erhält man Gleichung 2.98.

$$\sigma = e \cdot \mu \cdot 3 \cdot \int D(\varepsilon) \cdot f_0 \cdot d\varepsilon \quad (2.98)$$

Das vereinfachte Integral entspricht genau der Ladungsträgerkonzentration.

$$\sigma = 3 \cdot e \cdot \mu \cdot n \quad (2.99)$$

Korrigiert man noch für einen eindimensionalen Leiter ergibt sich für die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma_z$  der bekannte Ausdruck in Gleichung 2.100.

$$\sigma_z = \frac{1}{3} \sigma = e \cdot \mu \cdot n \quad (2.100)$$

---

#### 2.1.4 Wärmeleitfähigkeit

---

Die dritte zu bestimmende physikalische Größe eines thermoelektrischen Systems, die Wärmeleitfähigkeit, komplettiert die Betrachtung der makroskopischen Einflussgrößen auf den Gütewert. Sie beschreibt die Fähigkeit des Festkörpers, Wärme zu transportieren bzw. an seine Umgebung abzugeben. Die Wärmeleitfähigkeit setzt sich wiederum aus einem konvektiven und einem konduktiven Anteil zusammen (Gleichung 2.101). Die im Festkörper frei beweglichen Ladungsträger tragen im Wesentlichen zur Konvektion bei, Gitterschwingungen hingegen zur Konduktion. Effekte durch Wärmestrahlung können im betrachteten Temperaturbereich vernachlässigt werden.

$$\kappa = \kappa_{\text{el.}} + \kappa_{\text{latt.}} \quad (2.101)$$

Wie erläutert ist eine hohe elektrische Leitfähigkeit für die thermoelektrische Energieumwandlung notwendig. Der elektronische Anteil der Wärmeleitfähigkeit  $\kappa_{\text{el.}}$  ist aber direkt mit  $\sigma$  verknüpft. Für metallische Festkörper wird der Zusammenhang durch das Wiedemann-Franz'sche Gesetz beschrieben. Für Halbleiter und Isolatoren ist dieses nicht anwendbar, da eine Betrachtung der Ladungsträger als Einelektronensysteme wegen der starken Korrelationen im Festkörper nicht gerechtfertigt ist. Eine Erhöhung von  $\sigma$  zieht demnach auch eine Steigerung von  $\kappa_{\text{el.}}$  nach sich. Wärme wird des Weiteren durch die Schwingungen im Gitter, den Phononen, übertragen. Es handelt sich um stehende Wellen im Festkörper, die je nach Kristallstruktur richtungsabhängige Wellenvektoren aufweisen können. Man betrachtet sie auch als Quasiteilchen mit einem Spin von 0, weshalb sie der Bose-Einstein-Verteilung (vergleiche Gleichung 2.43) folgen. Man unterscheidet zwischen optischen und den akustischen Phononen. Insgesamt können in Abhängigkeit von der Temperatur  $3pq$  Phononen im Festkörper angeregt werden.  $p$  gibt dabei die Anzahl primitiver Elementarzellen und  $q$  die Atome je Elementarzelle an.  $3p(q-1)$  entfallen auf die optischen Moden, die von Infrarot-Licht angeregt werden können. Die akustischen Phononen, deren Moden im Festkörper auf eine longitudinale und zwei transversale beschränkt sind, wurden wegen ihrer transversalen und zum Schall vergleichbaren Ausbreitung benannt. Akustischen Moden sind kohärent und werden in jedem Festkörper bei  $T > 0$  angeregt, wohingegen die Anregung optischer mindestens zwei unterschiedliche Atome benötigen. Diese schwingen dann gegeneinander, wie beispielsweise Ionen nach Interaktion mit einem Photon mit Wellenlänge im infraroten Bereich. Eine abstrakte Betrachtung der Gitterschwingungen lässt sich durch starre Kugeln veranschaulichen, die jeweils untereinander mit Federn verbunden sind. Die Kraftkonstante der Feder entspricht dem Betrag des Wellenvektors der Phononen beziehungsweise Superpositionen davon.

Zur Aufrechterhaltung des an den Schenkeln des TEGs anliegenden Temperaturgradienten sollte die Wärmeleitfähigkeit möglichst gering sein. Gleichzeitig muss der Ladungsfluss und simultan dazu der elektronische Anteil von  $\kappa$  groß sein. Dieser Kontrast erschwert die Optimierung und die Suche nach geeigneten

Materialien. Die grundsätzliche Idee zur Optimierung von elektrischer und Wärmeleitfähigkeit ist die Erhöhung der Streuung von Phononen ohne Verminderung der mittleren, freien Weglänge beziehungsweise der Relaxationszeit der Ladungsträger (vergleiche Gleichungen 2.38, 2.39). Ließen sich beispielsweise die Übergangswiderstände von Wärme und Ladungsträgern zwischen den Korngrenzen im polykristallinen Festkörper unabhängig verändern, wäre eine Optimierung über diesen Ansatz denkbar. In Abhängigkeit der Kristall- beziehungsweise Bandstruktur und der resultierenden elektrischen Leitfähigkeit des Materials treten verschiedene Streueignisse simultan auf. Deren Häufigkeit und somit Beitrag zur Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit ist wiederum stark temperaturabhängig. Wie auch für die Ladungsträger kann eine mittlere, freie Weglänge beziehungsweise Relaxationszeit für die Streuung von Phononen eingeführt werden, die sich nach der Matthiessen'schen Regel aus den Beiträgen der unterschiedlichen Streueignisse zusammensetzt (2.102).

$$\frac{1}{\tau_{\text{ph.}}} = \frac{1}{\tau_{\text{ph., boundary}}} + \frac{1}{\tau_{\text{ph., ph./ph.}}} + \frac{1}{\tau_{\text{ph., ph./el.}}} + \frac{1}{\tau_{\text{ph., impurity}}} + \dots \quad (2.102)$$

mit

$$\tau_{\text{ph.}} \quad \text{Relaxationszeit / mittlere Streuzeit der Phononen / s} \quad (2.103)$$

Bei niedrigen Temperaturen liegen nur schwach angeregte Phononen mit großer Wellenlänge vor, deren Streuung primär an den Korngrenzen hervorgerufen wird. Steigt  $T$  an, werden immer mehr Phononen mit größerer Energie angeregt. Wegen geringer Anharmonizitäten treten Wechselwirkungen zwischen den Phononen auf. Diese wurden bereits in 1929 von Peierls beschrieben [65] und tragen im Falle der inelastischen Wechselwirkungen effektiv zur Erhöhung der Relaxationszeit bei. Die Umklapp-Streuung, wie sie bei Phonon-Phonon-Wechselwirkungen unter Änderung des Impulses auftritt, führt somit zu einer signifikanten Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit mit steigenden Temperaturen, ähnlich wie es auch für elektrische Leitfähigkeit beobachtet wird. Im Festkörper treten auch Wechselwirkungen auf, die neben der Temperatur noch von der Materialklasse abhängen. Metalle und Halbmatalle weisen eine hohe Ladungsträgerkonzentration auf, die mit Phononen ähnlicher Wellenzahl in Phononen-Elektronen-Wechselwirkungen interagieren können. Legierungen, dotierte Halbleiter, Defektstrukturen, fehlgeordnete oder amorphe Verbindungen zeigen des Weiteren starke Punktdefektstreuungen.

Ausgehend von Gleichung 2.50 kann die Wärmestromdichte durch Einsetzen der Verteilungsfunktion 2.63 und des Tensors 2.71 zu folgendem Ausdruck vereinfacht werden.

$$J_Q(\vec{k}) = e \cdot K_1 \cdot E - \frac{1}{T} \cdot K_2 \cdot \nabla T \quad (2.104)$$

Mit der Onsager Reziprozitätsbeziehung 2.24 ergibt sich die Wärmeleitfähigkeit für ein System mit Ladungsträgerfluss (SCC) in Abhängigkeit des Tensors  $K_n$ .

$$\kappa_{\text{SCC}} = \frac{K_2}{T} \quad (2.105)$$

Diese Größe lässt sich experimentell nur schwer bestimmen. Zumeist wird die Wärmeleitfähigkeit wie bei der Laserflash-Methode ohne Ladungsträgerfluss (OCC) bestimmt. Zur Berechnung ersetzt man in Gleichung 2.104 das elektrische Feld ausgehend von Gleichung 2.73.

$$\begin{aligned} J &= e^2 K_0 E - \frac{e}{T} K_1 \nabla T = 0 \\ E &= \frac{1}{e \cdot T} \frac{K_1}{K_0} \nabla T = 0 \\ J_Q &= \left( \frac{K_2}{T} - \frac{1}{T} \frac{K_1^2}{K_0} \right) \cdot (-\nabla T) \end{aligned} \quad (2.106)$$

Berücksichtigt man das Fourier'sche Gesetz [45], ergibt sich die Wärmeleitfähigkeit im System ohne Ladungsträgerfluss (OCC).

$$\kappa_{\text{OCC}} = \kappa_{\text{SCC}} - T \cdot \sigma \cdot \alpha^2 \quad (2.107)$$

Aus dem Fourier'schen Gesetz folgt die inhomogene Wärmeleitungsgleichung, die die Temperatur in Abhängigkeit der Zeit und des Ortes unter Berücksichtigung von Wärmeproduktion beschreibt.

$$f(\vec{r}, t) = \frac{\partial u(\vec{r}, t)}{\partial t} - \frac{\kappa_{\text{SCC}}}{c_P \cdot \rho} \nabla^2 u(\vec{r}, t) \quad (2.108)$$

mit

$$\begin{aligned} c_P & \text{ Spezifische Wärmekapazität / } \text{J/g}\cdot\text{K} \\ \rho & \text{ Dichte / } \text{g/cm}^3 \end{aligned}$$

Die Störfunktion  $f$  ist unter Vernachlässigung von Strahlungswärme und im Falle der stromlosen Messung und damit der Abwesenheit von Joule'scher Wärme gleich 0. Die Wärmeleitungsgleichung geht in ihre homogene Funktion über.

$$\frac{\partial u(\vec{r}, t)}{\partial t} = a \nabla^2 u(\vec{r}, t) \quad (2.109)$$

mit

$$a \quad \text{Thermische Diffusivität / } \text{cm}^2/\text{s}$$

Wird also die Temperaturverteilung einer Probe auf der Oberfläche zeitaufgelöst bestimmt, kann direkt thermische Diffusivität als Proportionalitätskonstante erhalten werden. Daraus kann dann die Wärmeleitfähigkeit bei Kenntnis der spezifischen Wärmekapazität und Dichte bestimmt werden. Sowohl  $c_P$  als auch  $\rho$  sind ihrerseits temperaturabhängig.

$$\kappa_{\text{OCC}}(T) = a(T) \cdot c_P(T) \cdot \rho(T) \quad (2.110)$$

Die Dichte eines Festkörpers hängt von der Kristallstruktur und seiner thermischen Expansion ab. Mit steigender Temperatur schwingen die Atome stärker und benötigen nominell mehr Platz, weshalb das

Kristallgitter expandiert und die Abstände größer werden. Die Dichte verringert sich demnach zumeist. Ausnahmen stellen hier Phasenumwandlungen dar, die bei steigender Temperatur zu einer Vergrößerung der Dichte führen können. Die Bestimmung von  $\rho$  in Abhängigkeit von der Temperatur ist unter anderem mit einem Gaspyknometer möglich. Auch eine Extrapolation zu höheren Temperaturen unter Kombination der Dichte bei Raumtemperatur mit der röntgenographischen Dichte bei hohen Temperaturen ist möglich. Die verwendeten Methodiken werden in Kapitel 2.3.6 und 2.3.1 beschrieben.

Die spezifische Wärmekapazität beschreibt die Fähigkeit eines Materials, eine definierte Wärmemenge pro Temperaturintervall zu speichern. Im Festkörper kann die Wärme in verschiedenen Formen gespeichert werden. Die Anregung von Elektronen beziehungsweise die Steigerung der kinetischen Energie freier Elektronen leisten dazu einen kleinen Beitrag. Des Weiteren werden bereits beschriebene Gitterschwingungen angeregt. Der deutlich größere phononische Beitrag zur spezifischen Wärmekapazität kann mit dem Debye-Modell beschrieben [66] werden, das bei hohen Temperaturen in das Dulong-Petit-Gesetz übergeht. Demnach läuft die spezifische Wärmekapazität auf einen Grenzwert zu, der das Dreifache der universellen Gaskonstante darstellt.

$$c_P = \frac{3 \cdot N_A \cdot k_B}{< M >} = \frac{3 \cdot R}{< M >} \quad (2.111)$$

mit

$$\begin{aligned} < M > & \text{ Mittlere molare Masse / } \frac{\text{g}}{\text{mol}} \\ R & \text{ Universelle Gaskonstante} \end{aligned}$$

Der Grenzwert wird bei der Debye-Temperatur  $T_D$  erreicht, bei der alle Phononen gerade angeregt sind. Wie beschrieben sind das 3pq beziehungsweise 3N. Man bestimmt  $c_P$  entweder simultan mit der thermischen Diffusivität oder einzeln (vgl. Kapitel 2.3.7, 2.3.5). Das Produkt aus der spezifischen Wärmekapazität und der Dichte stellt die spezifische, volumetrische Wärmekapazität dar.

Hat man die Wärmeleitfähigkeit bestimmt, kann sie in ihren phononischen und den elektronischen Anteil zerlegt werden. Ersetzt man  $\kappa_{\text{el.}}$  gemäß des Wiedemann-Franz'schen Gesetzes, kann man bei Kenntnis der elektrischen Leitfähigkeit auch  $\kappa_{\text{latt.}}$  bestimmen.

$$\kappa_{\text{el.}} = L \cdot T \cdot \sigma \quad (2.112)$$

mit

$$L \quad \text{Lorenz-Konstante}$$

Tragen sowohl Elektronen als auch Löcher zur Leitfähigkeit bei, resultiert die Wärmeleitfähigkeit der Ladungsträger nach Price [67] als Summe der Einzelbeiträge sowie einem weiteren Term. Dieser bezieht den Einfluss der durch Elektronen-Loch-Rekombination freiwerdenden Anregungsenergie auf  $\kappa_{\text{el.}}$  ein.

$$\kappa_{\text{el.}} = \kappa_{\text{el., n.}} + \kappa_{\text{el., p.}} + \frac{\sigma_{\text{n.}} \cdot \sigma_{\text{p.}}}{\sigma_{\text{n.}} + \sigma_{\text{p.}}} \cdot (\alpha_{\text{n.}} - \alpha_{\text{p.}}) \cdot T^2 \quad (2.113)$$

Der Term kann bei intrinsischen Halbleitern um ein Vielfaches größer sein als die ambipolaren Beiträge der Ladungsträger [58]. Die Kombination mit Gleichung 2.101 liefert den folgenden Ausdruck für die Wärmeleitfähigkeit des Gitters.

$$\kappa_{\text{latt.}} = \kappa - L \cdot T \cdot \sigma \quad (2.114)$$

Der phononische Anteil  $\kappa_{\text{latt.}}$  lässt sich mit bei Kenntnis der Geschwindigkeit, der mittleren, freien Weglänge und der spezifischen Wärmekapazität bei konstantem Volumen berechnen.

$$\kappa_{\text{latt.}} = \frac{1}{3} \cdot c_V \cdot \lambda_{\text{ph.}} \cdot \nu_{\text{ph.}} \quad (2.115)$$

Die mittlere, freie Weglänge kann des Weiteren durch die Gitterparameter, die dazugehörigen linearen Wärmeausdehnungskoeffizienten und den Grüneisen-Parameter ersetzt werden [68]. Im folgenden ist die Wärmeleitfähigkeit des Gitters für ein kubisches System mit dem Gitterparameter  $a$  dargestellt.

$$\kappa_{\text{latt.}} = \frac{1}{3} \cdot c_V \cdot \frac{a}{\psi \cdot \gamma \cdot T} \cdot \nu_{\text{ph.}} \quad (2.116)$$

mit

- $a$  Gitterparameter
- $\psi$  Wärmeausdehnungskoeffizient
- $\gamma$  Grüneisen-Parameter

Die Wärmeleitfähigkeit eines Materials wird im OCC-Modus (kein Stromfluss) mit einem Laserflash-Gerät bestimmt (vgl. Kapitel 2.3.7).

### 2.1.5 Gütewert und Wirkungsgrad thermoelektrischer Materialien

Zur Bewertung der Fähigkeit eines Materials, Wärme in elektrische Energie umzuwandeln, wurde ein dimensionsloser Gütewert eingeführt [57]. Dieser bringt die zuvor beschriebenen physikalischen Eigenschaften in Einklang. Der thermoelektrische Gütewert  $zT$  berechnet sich nach Gleichung 2.117.

$$z \cdot T = \frac{\alpha^2(T) \cdot \sigma(T)}{\kappa(T)} \cdot T \quad (2.117)$$

mit

$zT$  Thermoelektrischer Gütewert

Der Gütewert steigt mit dem Seebeck-Koeffizienten quadratisch und mit der elektrischen Leitfähigkeit sowie der Temperatur linear an, reduziert sich hingegen linear mit der Wärmeleitfähigkeit. Die vorangegangenen Ausführungen zeigten, dass für Metalle die drei physikalischen Größen jeweils von der Ladungsträgerkonzentration abhängen. So ergibt sich der thermoelektrische Gütewert in Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration beziehungsweise deren Mobilität.

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{Metall}} &= \frac{8 \pi^2 k_B^2}{3 e h^2} m^* T \left( \frac{\pi}{3n} \right)^{\frac{2}{3}} \\ \sigma &= e \cdot \mu \cdot n \\ \kappa &= \kappa_{\text{latt.}} - L \cdot T \cdot e \cdot \mu \cdot n \\ z \cdot T &= \frac{\frac{64 \cdot \pi^5 \cdot k_B^4}{9 \cdot e \cdot h^4} \cdot m^{*2} \cdot \left( \frac{\pi}{3 \cdot n} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot \mu}{\kappa_{\text{latt.}} - L \cdot T \cdot e \cdot \mu \cdot n} \cdot T^3 \end{aligned} \quad (2.118)$$

Wegen diverser Vereinfachungen, die im Rahmen der Herleitung der Gleichungen gemacht wurden, durchläuft der Gütewert für Metalle in Abhängigkeit von der Ladungsträgerkonzentration kein Maximum. Relevante Materialien sind meist Halbleiter, weshalb anstelle der Mott-Formel des Seebeck-Koeffizienten für Metalle diejenige für Halbleiter eingesetzt wird. Ein allgemeinerer Ausdruck lässt sich mit dem Wiedemann-Franz'schen Gesetz herleiten, ohne jedoch die Mott-Formel des Seebeck-Koeffizienten für Metalle zu verwenden.

$$z \cdot T = \frac{\frac{\alpha^2}{L}}{1 + \frac{\kappa_{\text{latt.}}}{\kappa_{\text{el.}}}} \quad (2.119)$$

Aus dieser Gleichung geht hervor, dass der Quotient der Beiträge des Gitters und der Elektronen zur Wärmeleitfähigkeit möglichst klein sein muss, um einen hohen Gütewert zu erhalten. Der maximal erzielbare Gütewert lässt sich auch anhand dieses Quotienten beschreiben [56]. Materialien mit komplexer Kristallstruktur wie die untersuchten Zintl-Phasen erfüllen diese Bedingung.

Der Wirkungsgrad eines Schenks des thermoelektrischen Generators lässt sich nach folgender Gleichung mit der Carnot-Effizienz in Verbindung bringen.

$$\eta_{\text{max.}} = \eta_{\text{Carnot}} \cdot \frac{\sqrt{1 + z \cdot \frac{T_H + T_K}{2}} - 1}{\sqrt{1 + z \cdot \frac{T_H + T_K}{2}} + \frac{T_K}{T_H}} = \frac{T_H - T_K}{T_H} \cdot \frac{\sqrt{1 + z \cdot \bar{T}} - 1}{\sqrt{1 + z \cdot \bar{T}} + \frac{T_K}{T_H}} \quad (2.120)$$

mit

$\eta_{\text{max.}}$  Thermoelektrischer Wirkungsgrad

Die Wirkungsgrade von TEG sind in Abbildung 2.5 mit der Carnot-Effizienz verglichen.

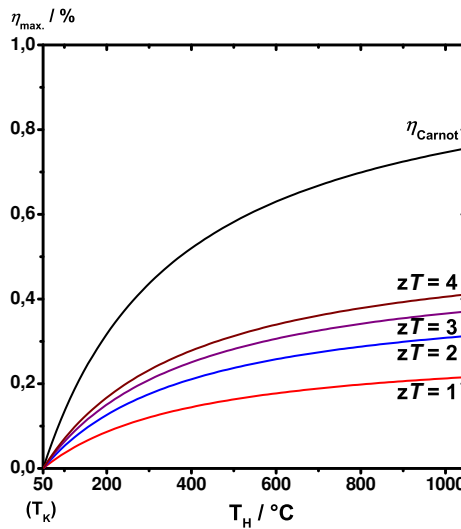


Abb. 2.5.: Vergleich der maximalen Wirkungsgrade bei gegebenem Gütewert mit der Carnot-Effizienz, Kaltseitentemperatur 50 °C.

---

## 2.2 Präparative Methoden

---

### 2.2.1 Allgemeines

---

Die Darstellung der vorgestellten Verbindungen erfordert je nach Schmelzpunkt, Volatilität, Korrosionsempfindlichkeit und Reaktivität der Elemente eine Vielzahl unterschiedlicher Arbeitstechniken. Zur Synthese gebracht wurden die Erdalkalimetalle Calcium, Strontium und Barium, die Übergangsmetalle Mangan, Eisen, Nickel, Kupfer und Zink, die Seltenerdmetalle Yttrium, Lanthan, Cer, Europium und Ytterbium und die Hauptgruppenelemente Aluminium, Silicium, Gallium, Zinn und Antimon. Tabelle A.1 des Anhangs fasst die relevanten Informationen wie Hersteller und Reinheit zusammen. Aufgrund ihrer Korrosionsempfindlichkeit gegen Sauerstoff oder Luftfeuchtigkeit wurde ein großer Teil der Elemente und Verbindungen grundsätzlich im Handschuhkasten unter Argon aufbewahrt. Um extrinsische Effekte in den Produkten zu vermeiden, wurden sehr reine Elemente (3-6N) verwendet. Zusätzlich wurden die Erdalkalimetalle an der Metalldestillationsanlage unter stark vermindertem Druck vor Gebrauch destilliert (Ca bei 850 °C, Sr bei 800 °C, Ba bei 750 °C). Manche Metalle wurden mit einer Oxidschicht geliefert, welche vorher, wie vom Lieferanten empfohlen, entfernt wurde. Die Einwaage der Elemente erfolgte mit geeigneten Feinwaagen, wobei die an Luft ausgewogenen Metalle zur Vermengung in ein Schlenk-Gefäß gefüllt, vorsichtig evakuiert und in den Handschuhkasten überführt wurden.

Je nach Reaktivität der Elementgemenge wurde entweder Tantal, Quarzglas oder in seltenen Fällen Korund als Tiegelmateriale verwendet. Die Tiegel aus Korund wurden in unterschiedlichen Größen erworben. Zur Fertigung von Tiegeln aus Tantal wurde Rohr in Stücke der Länge vier bis sechs cm geschnitten. Zur Oberflächenreinigung wurden die Rohrstücke 30 Sekunden in ein Säurebad (ein Teil Schwefelsäure 99%: ein Teil Flusssäure 40%: zwei Teile Salpetersäure 40%) unter besonderen Schutzbedingungen eingelegt, mit voll entsalztem Wasser abgespült und im Trockenschrank getrocknet. Für die Verwendung im Hochfrequenz-Induktionsofen wurde das vier cm lange Rohr einseitig mit einem Deckel händisch abgedeckt, welcher vorher aus dünnem Tantalblech ausgestanzt wurde. Im nächsten Schritt wurde der Tiegel im Lichtbogenofen nach wiederholtem Evakuieren unter vermindertem Argondruck verschweißt. Nach dem Befüllen der erhaltenen Halbampulle mit der Elementgemenge wurde die Öffnung mechanisch mit einem Schraubstock verengt und anschließend ebenfalls unter Argon wie beschrieben verschlossen. Für den Einsatz im Widerstandsrohrföfen wurden beide Enden des Rohres (Länge = 6 cm) mechanisch verengt und im Lichtbogenofen verschweißt. Zum Schutz vor Korrosion während der Hochtemperaturbehandlung im Rohrföfen musste der Tiegel in eine evakuierte Quarzglasampulle eingeschlossen werden. Dazu wurde Quarzglasrohr mit passenden Außendurchmessern und Wandstärken verwendet. Die Rohre wurden mit einem Gebläse- oder Knallgasbrenner einseitig verschlossen, die Halbampullen mit dem Tiegel bestückt, das Rohr an der Öffnung verengt und unter Vakuum abgeschmolzen. Auf gleiche Weise wurde auch die Präparation von Probenampullen und Quarzglasampullen mit zusätzlichem Korundinnentiegel vorgenommen. Die Verengung des Quarzglasrohres wurde unter Schutzgas durchgeführt, wenn es mit einer Probe befüllt war, um Oxidation zu verhindern.

Einen allgemeinen Überblick über die standardmäßig verwendeten Methoden zur Synthese und Charakterisierung der Proben ist in Abbildung 2.6 dargestellt.



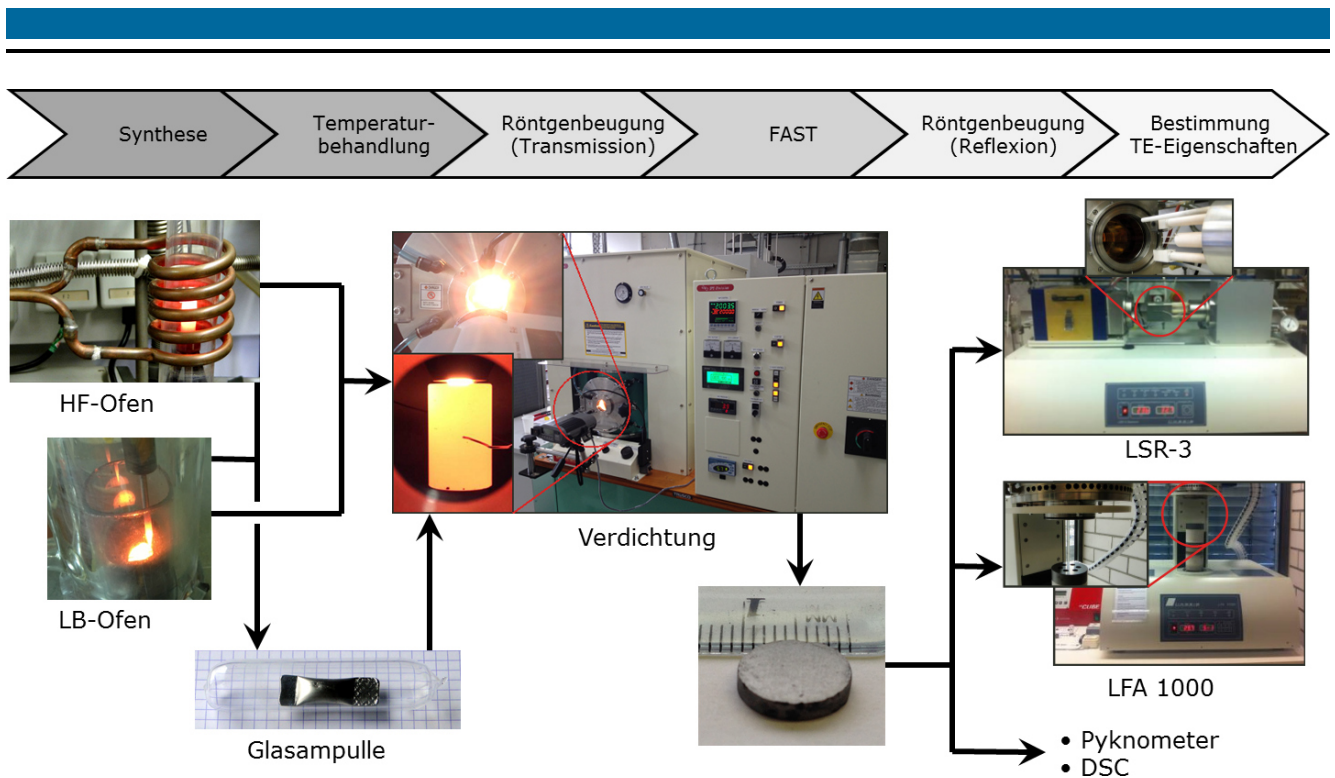


Abb. 2.6.: Schematische Darstellung des Arbeitsablaufs zur Synthese und Charakterisierung der untersuchten Verbindungen.

## 2.2.2 Synthese und Temperaturbehandlungen

### 2.2.2.1 Hochtemperatursynthese im Widerstandsrohrfornen

Haben Metalle im flüssigen Zustand einen hohen Dampfdruck oder neigen zur Sublimation, so müssen sie in dicht verschlossenen Tiegeln zur Reaktion gebracht werden. Deshalb wurden alle Umsetzungen, die mit Zink erfolgten, im Tantal-Tiegel durchgeführt. Das verhinderte das Entweichen der Ausgangsstoffe über die Gasphase. Am besten verliefen die Synthesen mit insgesamt 30 mmol der Elemente unabhängig von der Korngröße der Pulver, jedoch wurden auch einige wenige Ansätze mit größeren Stoffmengen durchgeführt. Auch die Füllreihenfolge spielte eine entscheidende Rolle für das Verschließen im Lichtbogenofen. Um unerwünschtes Verdampfen von Ausgangsstoffen zu vermeiden, wurde zuerst Zinn, danach Zink und zuletzt das Erdalkali- oder Seltenerdmetall eingefüllt und die Halbampulle zügig verschlossen. Der verschlossene Tantal-Tiegel wurde in eine Quarzglasampulle eingeschmolzen, anschließend in das Schutzrohr aus Korund des Widerstandsrohrfornens (u.a. STF 15/180 mit SiC Heizelementen von Carbolite Gero GmbH & Co. KG, Neuhausen, Programmregler Eurotherm 3216P5 von Schneider Electric Systems Germany GmbH, Neuss; Abb. 2.7) eingebracht und einem vorgegebenen Temperaturprogramm ausgesetzt.

Am Beispiel des Temperaturprogramms für die Synthese von  $\text{SrZnSn}$ , welches in Abbildung 2.8 schematisch dargestellt ist, soll die generelle Route zur Synthese der Zielverbindungen beschrieben werden. Während der ersten Phase wurde der Ofen zur Initiation der Reaktion rasch auf die Maximaltemperatur aufgeheizt, die knapp oberhalb des höchsten Schmelzpunktes der Ausgangsmaterialien lag, jedoch wegen des Erweichungspunktes von Quarzglas nicht mehr als 1050 °C betrug. Danach wurde die Temperatur 24 Stunden gehalten, um eine optimale Durchmischung der Schmelze zu gewährleisten. In der dritten Phase wurde mit 5 K/min langsam unter den Erstarrungspunkt abgekühlt und die Temperatur 72 Stunden



Abb. 2.7.: Widerstandsrohrföfen STF 15/180 von Carbolite Gero GmbH & Co. KG, Neuhausen und Programmregler Eurotherm 3216P5 von Schneider Electric Systems Germany GmbH, Neuss.

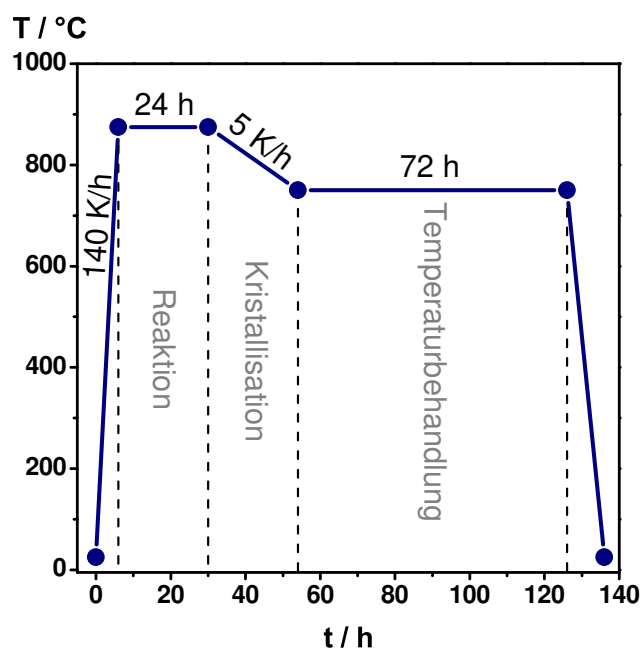


Abb. 2.8.: Schema eines Temperaturprogramms für die Synthese von Zintl-Verbindungen.

gehalten, was der Verbesserung der Kristallinität der Zielverbindung diente. Zuletzt wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, die Probe aus dem Ofen entnommen und die Quarzglasampulle zerschlagen. Nach der Überführung in den Handschuhkasten wurde der verschlossene Tiegel geöffnet und das grobkörnige Pulver entnommen und fein zerkleinert.

### 2.2.2.2 Hochtemperatursynthesen im Lichtbogenofen

Ein Teil der Umsetzungen wurde in einem Lichtbogenofen durchgeführt, was Reaktionstemperaturen von mehr als 3000 °C zulässt. Abbildung 2.9 zeigt den Aufbau eines Reaktionsgefäßes aus Borosilicatglas [69]. Das Herzstück des Lichtbogenofen stellt der Glasreaktor dar, der in einer wasser- und einer luftgekühlten Variante zum Einsatz kam. Zum Verschließen der Tantal-Tiegel wurde generell die luftgekühlte Ausführung mit passendem massivem Probenhalter aus Messing verwendet. Für Umsetzungen wurde auf den wassergekühlten Reaktor in Kombination mit einem ebenfalls wassergekühlten Tiegel aus Kupfer gewechselt. Das Kammerinnere ließ sich über die separate Schutzgasanlage wahlweise evakuieren oder mit Argon befüllen. Der elektrische Lichtbogen wurde mit einem Schweißgleichrichter TransTig 1600 der Firma Fronius, Neuhof erzeugt, und die Stromstärke konnte mit einem Fußpedal geregelt werden. Als Elektroden dienten die kupferne Lanze mit austauschbarer Wolframnadel und der wassergekühlte Tiegel. Die Innenwand wurde zusätzlich mit einem Quarzglasrohr vor Beschädigung durch die Lanze geschützt. Durch den Einsatz eines Quickfits in Kombination mit einem Kugelschliff konnte die Lanze frei über der Probenoberfläche bewegt werden, um vollständiges Aufschmelzen und hohe Homogenitäten zu erreichen.

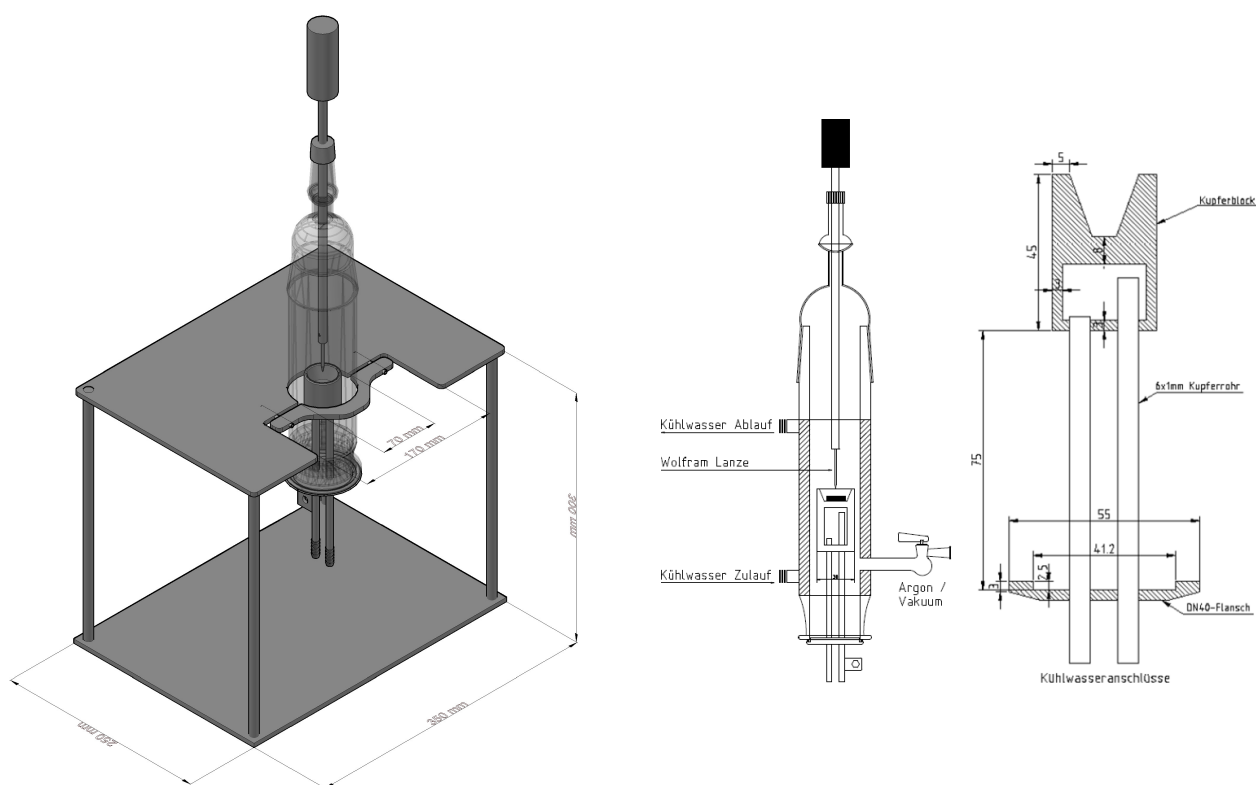


Abb. 2.9.: Lichtbogenofen, links: dreidimensionale Darstellung des Glasreaktors; rechts: schematischer Aufbau [70].

Insbesondere bei Umsetzungen von Si-haltigen Ausgangsgemischen erwies sich der Lichtbogenofen als den anderen Methoden überlegen. Beim Arbeiten in Ta-Tiegeln bildete sich  $\text{TaSi}_2$ , wobei die Wand stark beschädigt wurde und flüssige oder gasförmige Bestandteile entwichen. Abbildung 2.10 zeigt einen korrodierten Tiegel. Um eine möglichst schnelle und vollständige Umsetzung im Lichtbogenofen zu erreichen, mussten die Ausgangsstoffe vorher zerrieben und mechanisch verdichtet werden. Um möglichst große Kon-



Abb. 2.10.: Durch zu hohe Temperatur im Hochfrequenz-Induktionsofen beschädigter Tantal-Tiegel.

taktflächen und damit kurze Diffusionswege zu erreichen, wurden die Gemenge im Handschuhkasten in einen verschraubbaren Mahlbecher mit Wolframcarbid-Innenmantel gefüllt und in einer Kugelmühle 10 min bei 18 Hz behandelt. Da die Zerkleinerung für weiche Metalle oder steigender Korngröße schlechter funktioniert, wurden zinnhaltige Gemenge nicht vorbehandelt, sondern nur gemischt. Im Anschluss an die Zerkleinerung wurden die Pulver im Handschuhkasten mechanisch verdichtet und unter Schutzgas zügig in den Lichtbogenofen überführt. Die Steuerung der Reaktionstemperatur erfolgte über die Stromstärke des Gleichrichters. Zunächst wurde vorsichtig und gleichmäßig erhitzt, bis die Reaktion einsetzte und die freiwerdende Wärme das Reaktionsgemisch kurze Zeit autark erhitzte. Nach kurzem Abkühlen wurde die Probe erneut erhitzt und dabei die Stromstärke solange erhöht, bis die Probe geschmolzen war. Die erhaltene Schmelzperle wurde gedreht und die Temperaturbehandlung wiederholt. Es resultierten spröde und ellipsoide Probenkörper, die im Handschuhkasten mehrfach zerteilt und anschließend wie oben beschrieben in der Kugelmühle fein zerrieben wurden. Die röntgendiffraktometrische Untersuchung zeigte, dass die Zielphase zwar meist erhalten wurde, aber nicht phasenrein dargestellt werden konnte. Deshalb wurden die Proben bei 700 °C (Erdalkalimetallverbindungen) beziehungsweise bei 900 °C (Seltenerdmetallverbindungen) mehrere Tage ausgelagert. Nach dem Erkalten wurden sie in den Handschuhkasten überführt und fein zerrieben.

---

#### 2.2.2.3 Hochtemperatursynthese im Hochfrequenz-Induktionsofen

---

Um Reaktionen bei höheren Temperaturen durchführen zu können, wurden auch Synthesen in einem Hochfrequenz-Induktionsofen durchgeführt (Abbildung 2.11). Bis 1050 °C konnten keine einphasigen Produkte im Widerstandsrohröfen erhalten werden, wenn die Ausgangsstoffgemische mehr als 33 at% Seltenerdmetalle enthielten. Daher wurden diese Proben im Hochfrequenz-Induktionsofen wiederholt. Der Ofen besteht aus einem Hochfrequenzgenerator HF 5010 von TRUMPF Hüttinger GmbH + Co. KG, Freiburg, einem Außenkreis und Induktoren mit unterschiedlicher Anzahl an Wicklungen. Es standen zwei evakuierbare Reaktionsgefäße [71] aus Quarzglas zur Verfügung, die sich in ihrer Kühlung und der maximal erreichbaren Temperatur unterschieden. Bei der luftgekühlten Variante konnte die Probe bis maximal 2500 °C aufgeheizt werden, wobei ein Radiallüfter G3G160-AC50-01 von EBM Papst, Mulfingen, zum Einsatz kam. Alternativ wurde der Reaktor über die Hausleitung wassergekühlt und konnte bis 2200 °C betrieben werden, ohne dass das Wasser zu kochen begann. Die Steuerung erfolgte über die Software LabView [72], die Temperaturmessung wurde mit einem Pyrometer Metis MS09 von Sensortherm GmbH, Frankfurt, bei einer Wellenlänge von 900 nm und ab 750 °C vorgenommen. Der Tantal-Tiegel diente selbst als Heizung für den Inhalt, wobei die Temperatur direkt an der Tiegelwand bestimmt wurde.

Zu beachten war dabei, dass sich im Inneren des Tiegels mit steigender Temperatur ein Überdruck aufbaut, der den Tiegel zum Platzen bringen kann, was Füllmenge und Maximaltemperatur limitiert. Auch hier bewährte sich eine Menge von 30 mmol an Ausgangsstoffen. Der verschlossene Tiegel wurde dann auf einer Haltevorrichtung aus Tantal im Quarzglasrohr des Ofens zentriert. Die Kammer wurde dreimal

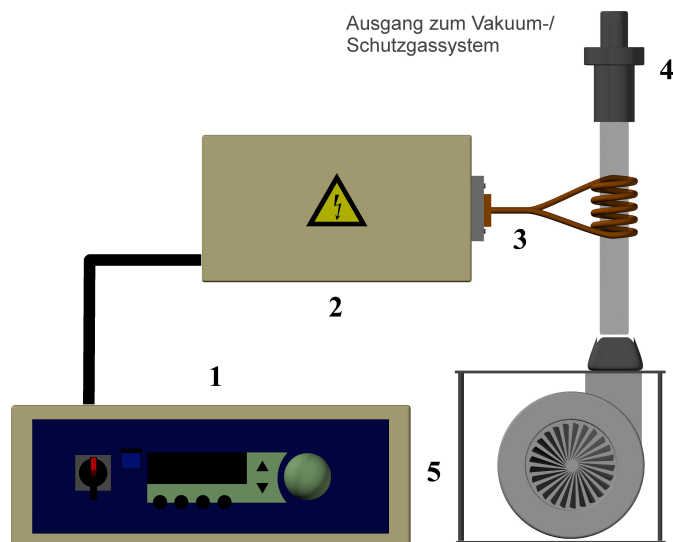


Abb. 2.11.: Schematischer Aufbau Hochfrequenz-Induktionsofen: 1. Hochfrequenzgenerator HF 5010; 2. Außenkreis; 3. Induktor; 4. luftgekühlter Quarzglasreaktor 5. Radiallüfter G3G160-AC50-01 [70].

abwechselnd evakuiert und mit Argon geflutet. Um einen Überdruck im Reaktionsraum im Betrieb zu vermeiden, wurde der Ar-Druck auf 0,7 bar eingestellt. Die Steuerung der Temperatur erfolgte manuell, um beim Auftreten unerwünschter Nebeneffekte, wie dem Platzen eines Tiegels, möglichst zeitnah reagieren zu können. Die Aufheizrate hatte keinen Einfluss auf das Ergebnis, weswegen zügig auf die Zieltemperatur von ca. 1700 °C aufgeheizt wurde. Manchmal war ein starker Temperaturschlag während der Initiation zu beobachten, was auf das Einsetzen der chemischen Reaktion zurückgeführt wurde (exothermer Effekt). Man hielt die Temperatur etwa 30 min, kühlte dann unter den Schmelzpunkt der Zielverbindung ab und hielt erneut die Temperatur 60 min. Zuletzt wurde der Ofen abgeschaltet, die Probe nach dem Abkühlen entnommen und in den Handschuhkasten überführt. Abbildung 2.12 fasst die Schritte schematisch zusammen.

Eine Vielzahl der Proben zeigten nach dem beschriebenen Verfahren noch Verunreinigungen in Form von Fremdphasen, weshalb eine zweite Temperaturbehandlung im Widerstandsrohröfen angeschlossen wurde. Die inhomogene Probe wurde im Handschuhkasten zerrieben und mit einer manuellen hydraulischen Presse (LOT-QuantumDesign GmbH) in einem evakuierbaren Presswerkzeug (Specac) in inerter Atmosphäre verdichtet. Der fragile Grünkörper wurde dann vorsichtig in einer Quarzglasampulle unter Vakuum eingeschmolzen und mehrere Tage bei 650 °C im Widerstandsrohröfen ausgelagert. Zuletzt wurde er erneut zu feinem Pulver zerrieben.

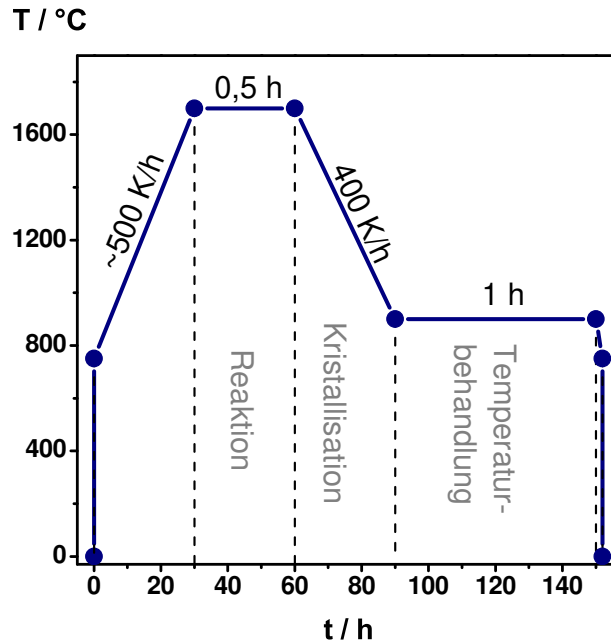


Abb. 2.12.: Schema eines Temperaturprogramms für den Hochfrequenz-Induktionsofen.

### 2.2.3 Schutzgastechnik

Luft- und feuchtigkeitsempfindliche Verbindungen müssen unter Schutzgas gemischt, synthetisiert und gelagert werden, um ungewollte Nebenreaktionen und Kontaminationen zu vermeiden. Des Weiteren werden auch Ausgangsstoffe unter Luftausschluss gelagert. Eine stationäre Möglichkeit für sämtliche Belange stellt der Handschuhkasten (Abbildung 2.13) dar. Die luftdichte Einhausung, die mit Schutzgasen wie beispielsweise Argon befüllt ist, ermöglicht den Umgang mit empfindlichen Proben. Die vordere Seite des Kastens mit einer durchsichtigen Polycarbonat-Scheibe verschlossen, in die zwei oder mehr Öffnungen eingelassen sind. Luftdicht montierte Handschuhe gewähren dann den Zugriff auf das Innere. Evakuierbare Schleusen sind an den Seiten angebracht, wodurch sowohl verwendete Hilfsmittel wie Spatel als auch die Verbindungen und Elementgebände in beide Richtungen verschoben werden können. Eine Gasreinigung gewährleistet eine permanente Schutzgasatmosphäre. Das Gas zirkuliert und Sauerstoff und Feuchtigkeit wird ständig im Regenerator entfernt. Die Konzentrationen werden mit Sensoren gemessen. Zum Einsatz kamen Handschuhkasten des Typs LABstar Glove Box (Fa. MBraun, Melsungen).

Eine Alternative stellen die Schutzgasanlagen mit Schlenk-Technik (Abbildung 2.14) dar. Wegen der geringen Ausmaße sind diese Glasgeräte bezüglich Flexibilität und Handhabung dem Handschuhkasten überlegen. Form, Länge, Aufbau und Ausstattung lassen sich den Anwendungen einfach anpassen. Die Grundbestandteile sind zwei Glasröhren, die durch Dreiwegehähne miteinander verbunden sind. Die dritte Öffnung kann mit einem Schlenk-Gefäß verbunden werden. Alle evakuierbaren Gefäßformen kommen hier in Frage und weisen neben einem Schliff zur Befüllung und Entleerung einen weiteren auf, der zur Verbindung mit der Anlage dient. Auch Quickfits mit Glasrohren zur Aufnahme von Glas- oder Quarzglasampullen und Umfüllanlagen zur Präparation von Glaskapillaren können über einen Schliff an die Anlage angeschlossen werden. Ein Glasrohr der Anlage ist mit der Vakuumpumpe, das andere mit der Schutzgaszuleitung verbunden. Da im Gegensatz zum Handschuhkasten kein Regenerator angebracht ist, muss das Schutz-

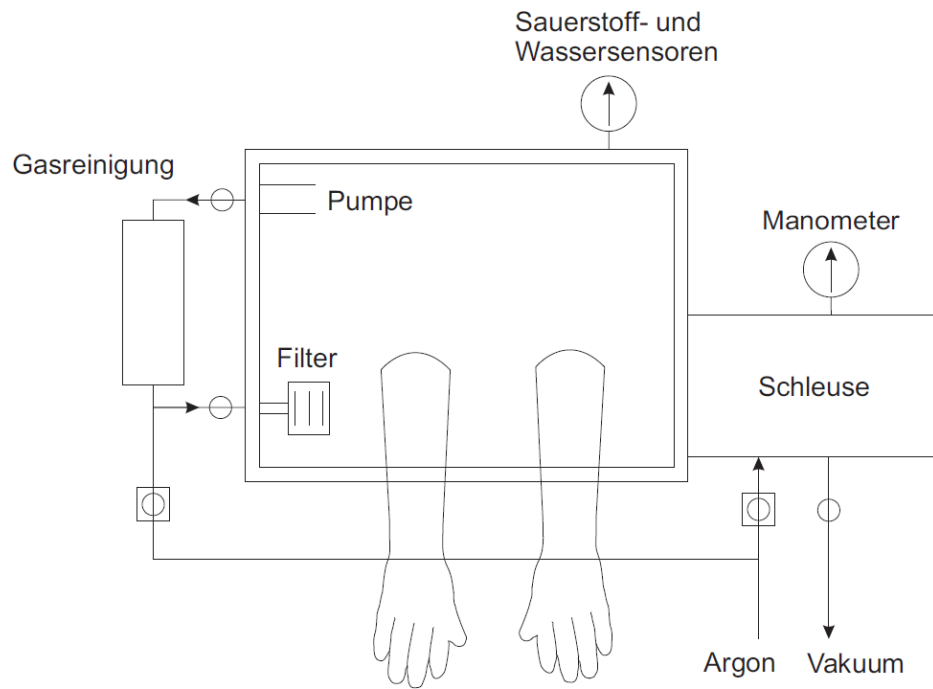


Abb. 2.13.: Schematischer Aufbau eines Handschuhkastens [73].

gas vorab einen Reinigungsschritt durchlaufen. Restfeuchtigkeit, Kohlenwasserstoffe und  $\text{CO}_2$  werden in Trockentürmen entfernt, indem das Gas nacheinander Säulen mit Blaugel, Kaliumhydroxid, Molsieb und Phosphorpentoxid auf Silica-Träger durchläuft. Nachgeschaltet ist noch eine Säule mit Titanschwamm, der von außen auf 600 °C erhitzt wird und Sauerstoff und Stickstoff entfernt.

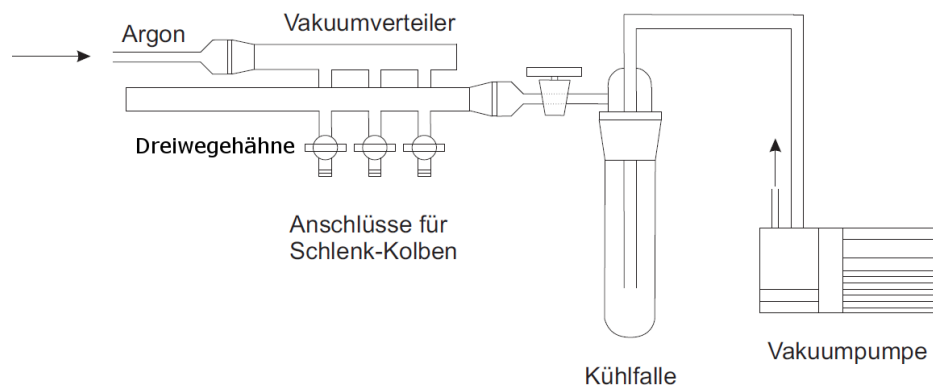


Abb. 2.14.: Schematischer Aufbau einer Schutzgasanlagen mit Schlenk-Technik [73].

#### 2.2.4 Feldassistiertes Sintern

Eine Methode zur schnellen Verdichtung von pulverförmigen Materialien gewinnt in Forschung und Entwicklung sowie zuletzt auch in der Serienfertigung von gesinterten Bauteilen zunehmend an Bedeutung. Das feldassistierte Sintern (FAST) stellt wegen seiner direkten Beheizung des Werkzeugs sowie kurzen Durchlaufzeiten bei vergleichsweise geringen Anschaffungskosten eine Alternative zu konventionellen Sinterverfahren dar [74, 75]. Meist werden Werkstoffe kalt gepresst und anschließend gesintert, was zum einen mehrere Prozesse sind und zum anderen zeitaufwändig ist. Zwar können FAST-Anlagen nicht die Pressdrücke wie Heiß-, Multi-Anvil-Pressen oder ähnliche erreichen, bestechen aber durch Heizraten bis zu 1000



°C/min bei bis zu 150 MPa. Verdichtung mit FAST führt binnen weniger Minuten zu den gewünschten Produkten. Die Automatisierung der Rüstung von Anlagen wird zurzeit entwickelt, um die Prozesszeiten noch weiter zu verkürzen beziehungsweise die Anlagenutzung zu erhöhen [76].

Das Prinzip von FAST ist in Abbildung 2.15 schematisch zusammengefasst. Die Methode kommt ohne externe Heizung aus, da die Temperatur direkt im Werkzeug durch dessen Ohm'schen Widerstand erzeugt wird. Ein Gleichstrom-Pulsgenerator ist direkt mit den Stempeln der Anlage verbunden. Zwischen den beiden Stempeln, die dann auch als Elektroden fungieren, sind das Werkzeug und zwei Abstandhalter fixiert. Sie schließen den elektrischen Stromkreis. Werkzeug und Abstandhalter müssen elektrisch leitend sein. Mögliche Materialien sind Graphit wegen der leichten Verarbeitbarkeit und des geringen Preises sowie Wolframcarbid, das wegen seiner enormen Festigkeit deutlich höhere Pressdrücke als 150 MPa ermöglicht, aber gleichzeitig sehr teuer ist. Kammer und Tür werden wegen der anfallenden Strahlungswärme permanent gekühlt. In der Tür ist eine Glasscheibe montiert. Die Kammer kann wahlweise evakuiert oder über die Gaszuleitung geflutet werden. Sowohl eine Spülung mit Argon als auch Luft ist möglich. Die obere Elektrode kann durch einen Motor herabgesenkt werden und appliziert dann den unidirektionalen Pressdruck. Der Traversenweg wird gleichzeitig aufgenommen und dient der Kontrolle der Verdichtung. Die Temperatur kann wahlweise mit einem Pyrometer oder mit einem Thermoelement gemessen und geregelt werden.

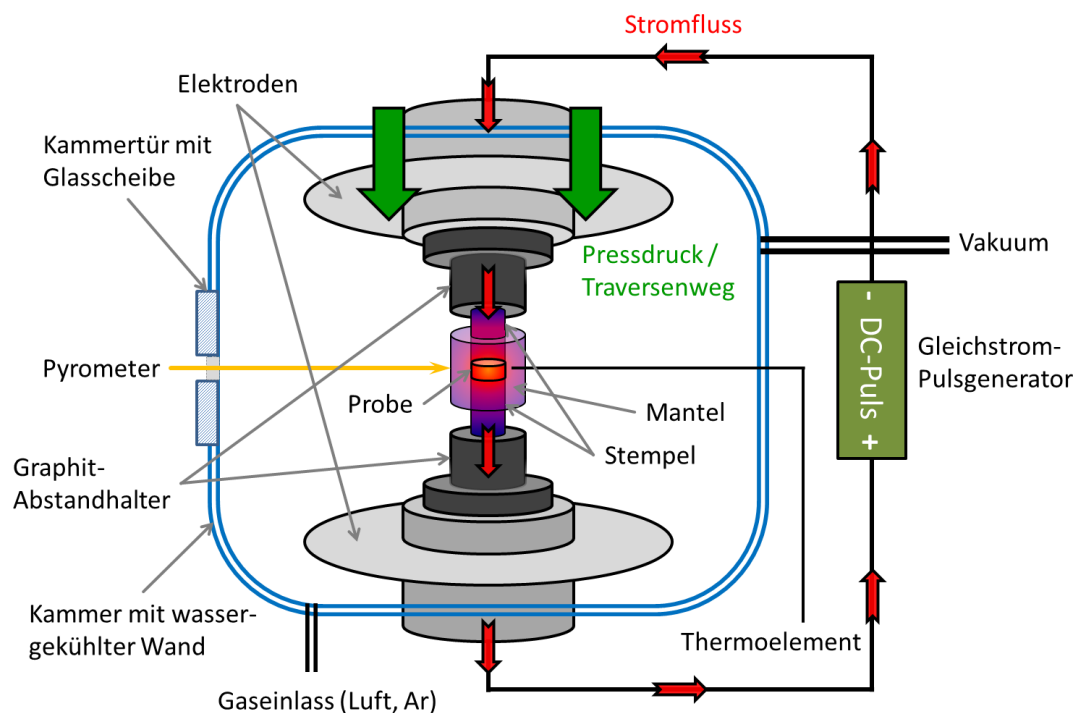


Abb. 2.15.: Schematischer Aufbau einer Kammer der FAST-Anlage.

Die Elektronen fließen entlang des Weges mit höchster elektrischer Leitfähigkeit beziehungsweise wird die Joule'sche Wärme an Orten erzeugt, die einen erhöhten elektrischen Widerstand aufweisen. Kontaktwiderstände müssen daher vor allem zwischen den Elektroden und den Abstandhaltern so gering wie möglich gehalten werden, weshalb die Kontaktfläche und der Querschnitt der Abstandhalter groß sind. Zwei weitere Kontaktwiderstände treten zwischen den Stempeln des Werkzeugs und den Abstandhaltern auf. Der Kontakt erhitzt sich besonders stark, wenn die Kontaktflächen wegen schräger Positionierung des Werkzeugs oder schiefer Stempel klein sind. Das mindert die Leistung der Anlage. Auch im Werkzeug selbst sind un-



---

terschiedliche Stromflüsse möglich. Die Stempel, der Mantel und der Grünling haben Kontaktwiderstände. Wird zusätzlich eine Graphitfolie zwischen Werkzeug und Probe verwendet, steigen diese an. Der elektrische Widerstand des Grünkorns, der sich während des Prozesses ändert, spielt eine entscheidende Rolle. Ist der Widerstand der Probe in Kombination mit den Kontaktwiderständen mit den Stempeln geringer als die Kontaktwiderstände zwischen Stempeln und Mantel, fließt der Strom direkt durch den Grünling und erhitzt diesen anstelle des Werkzeugs. Die Temperaturverteilung während des Prozesses und somit die Verdichtung hängen also maßgeblich von den elektrischen Eigenschaften der Verbindungen ab. Der Stromfluss kann bei halbleitenden Proben, die mit steigender relativen Dichte und Temperatur eine steigende elektrische Leitfähigkeit zeigen, wechseln. Der Einfluss und Verlauf des Gleichstroms ist literaturbekannt [77–79]. Die Wärmeverteilung im Werkzeug wird mit steigendem Durchmesser zunehmend inhomogen. Hohe Heizraten sind nicht mehr realisierbar und lokale Unterschiede der Temperatur je nach Material sind möglich [80–82]. Der elektrische Widerstand des Grünlings setzt sich aus den Einzelwiderständen nach der Matthiessen’schen Regel zusammen. Beiträge leisten der Kontaktwiderstand zwischen den Körnern des Pulvers, der Widerstand im Korn und an dessen Oberfläche sowie das sich zwischen den Körnern befindliche Volumen. Der Kontaktwiderstand ist dabei am größten, was zu einer lokalen Erwärmung führt. Oft wird auch Funken- beziehungsweise Plasmabildung beschrieben, die aber nie nachgewiesen werden konnte.

Mit steigender Temperatur erweichen die Körner und die Diffusionsgeschwindigkeit steigt. Unter Druck verformen sich die Körner und das offene Volumen wird geschlossen. Daher sollte während des Sintervorgangs immer Vakuum in der Kammer herrschen, bis der Grünling kompakt ist. Parallel dazu verwachsen die Körner bereits durch die Diffusion an den Kontaktstellen. Wird die Temperatur weiter gesteigert, bilden sich Agglomerate. Kleine Körner werden wegen ihrer geringeren Oberflächenenergie von den größeren aufgenommen. Eine umfassende Einführung in die Sintervorgänge ist der Fachliteratur zu entnehmen [83].

Die Porosität und die Mikrostruktur des resultierenden Formkörpers lassen sich durch die Parameter Temperatur, Druck, Heizrate, Haltezeit und Kammerdruck für die jeweilige Anwendung einstellen. Alle Materialklassen sind denkbar, da die Maximaltemperatur bei FAST nur durch die Erweichungstemperatur des Werkzeugs begrenzt ist und üblicherweise bei circa 2500 °C liegt. Das Spektrum reicht bis zu hochschmelzenden Keramiken, Hartmetallen und Refraktärmetallen. Besonders interessant sind nanostrukturierte Keramiken. Diese können transparent sein und sind beispielsweise als Sichtfenster zu Anlagen denkbar, die bei sehr hohen Temperaturen arbeiten [84–90]. Weiterhin sind poröse Materialien darstellbar. Mögliche Anwendungen liegen im Bereich der Elektromobilität als Elektrodenmaterial in Akkumulatoren [91]. Auch thermoelektrische Materialien können mit der FAST-Methode zu Schenkeln für den Einsatz im Generator verdichtet werden [92, 93]. Die Mikrostruktur hat einen entscheidenden Einfluss auf die thermoelektrischen Eigenschaften. Segmentierung der Formkörper könnte besonders für die Anwendung als Energieumwandler im Automobil von Interesse sein.

Für die spätere thermoelektrische Charakterisierung wurden alle Pulver unter erhöhtem Druck und Temperatur gesintert. Dazu wurde eine Anlage des Typs Dr. Sinter Lab SPS-211Lx (Fuji Electronic Industrial Co., Ltd, Japan) verwendet, welche in Abbildung 2.16 zu sehen ist. Diese Anlage erreicht Temperaturen oberhalb 2400 °C, wobei Heizraten von ca. 1000 K/min realisierbar sind. Die maximal anwendbare Presskraft ist 20 kN und ein Betrieb ist sowohl unter Inertgasatmosphäre als auch unter Vakuum möglich. Aufgebaut ist das Gerät aus der Haupteinheit bestehend aus der wassergekühlten Sinterkammer und den Pressstempeln, die auch als elektrische Direktbeheizung fungieren, weiterhin aus der Bedienkonsole, über die sowohl der Druck als auch die Temperatur gesteuert werden kann, und einer Drehschieber-Vakuumpumpe.



Abb. 2.16.: FAST-Anlage in Betrieb.

Als Stromquelle diente ein gepulster Gleichstromgenerator. Weiterhin kamen ein Umwälzkühler Unichiller 025T von Peter Huber Kältemaschinen GmbH, Offenburg, ein Pyrometer, eine Gasversorgung mit Argon und optional eine Turbomolekular-Vakuumpumpe zum Einsatz.

Man erhielt zylindrische Probenkörper mit Durchmessern je nach verwendetem Werkzeug von 10-15 mm. Typischerweise bestanden die verwendeten Werkzeuge aus hochfestem, synthetischem und isostatisch gepresstem Graphit. Eine Alternative dazu böte Wolframcarbid, wodurch deutlich höhere Pressdrücke möglich wären. Aber aufgrund des hohen Preises für spezialangefertigte Bauteile aus WC wurde dies nicht in Betracht gezogen. Es wurden drei Arten von speziell gefertigten Graphit-Werkzeugen für die Verdichtung der Proben verwendet, die Zugfestigkeiten von maximal 50, 100 und 150 MPa aufwiesen. Die Werkzeuge, bestehend aus einem Mantel und zwei Stempeln, sind in Abbildung 2.17 dargestellt. Dem Mantel wurde eine Bohrung von 1,8x5 mm zur Aufnahme eines Thermoelements hinzugefügt. Für sehr spröde Materialien



Abb. 2.17.: links: Graphit-Werkzeug aus Mantel, zwei Stempeln und einer Probe; rechts: schematische Darstellung mit Maßen des Werkzeugs.

wie beispielsweise oxidische Keramiken oder intermetallische Zintl-Verbindungen ist zur Minderung des Bruchrisikos beim Entfernen des Formkörpers aus dem Werkzeug eine zusätzliche Graphit-Folie als Puffer zu empfehlen. Dazu wurde der Innendurchmesser des Werkzeugs um 0,5 mm erhöht, um Platz für eine 0,2 mm dicke Graphitfolie zu schaffen, die den Mantel innen vollständig auskleidet. Zusätzlich wurde jeweils

zwischen Stempel und Probe eine Folie eingelegt. Dadurch konnte der Pressling nach dem Sintervorgang aus dem Mantel mechanisch problemlos und ohne Beschädigung heraus gedrückt werden.

Die fein zerriebenen Probenpulver wurden je nach Empfindlichkeit an Luft oder im Handschuhkasten in die vorher mit Graphit-Folie präparierten Werkzeuge gefüllt. Für luft- und feuchtigkeitsempfindliche Proben wurde das Werkzeug zusätzlich vor dem Befüllen im Vakuum ca. zwei Stunden auf 500 °C erhitzt, um alle Reste an Wasser und Sauerstoff zu entfernen. Auch der Transport zur FAST-Presse erfolgte unter Schutzgas in geeigneten Schlenk-Gefäßen. Die Füllmenge richtete sich nach Höhe und Durchmesser des Stempels ( $\hat{=}$  Durchmesser des Probenkörpers) sowie der Dichte der Verbindung und wurde wie folgt (2.121) berechnet.

$$m_{\text{FAST}} = \frac{1}{4} \cdot \pi \cdot \varnothing_{\text{FAST}}^2 \cdot h_{\text{FAST}} \cdot \rho_{\text{cryst.}} \cdot 10^{-3} \quad (2.121)$$

mit

$m_{\text{FAST}}$	Füllmenge / g
$\varnothing_{\text{FAST}}$	Durchmesser des verwendeten Graphit-Stempels / mm
$h_{\text{FAST}}$	Höhe des zylindrischen Presslings / mm
$\rho_{\text{cryst.}}$	Kristallographische Dichte der Verbindung / g/cm <sup>3</sup>

Das befüllte Werkzeug wurde zügig in der FAST-Anlage auf den Abstandhaltern justiert und durch leichten Anpressdruck fixiert, um eventuelles Umkippen oder Verschieben der Konstruktion zu vermeiden. Nach dem Verschließen der Tür wurde die Sinterkammer wiederholt evakuiert und mit Argon geflutet. Sobald ein Kammerdruck  $p_{\text{Kammer}}$  von weniger als zwei Pa erreicht war, wurde der Prozess gestartet. Die für den Prozess relevanten Parameter Temperatur  $T_{\text{FAST}}$ , Sinterkraft  $F_{\text{FAST}}$  und Traversenhub  $z_{\text{FAST}}$  wurden dabei in situ erfasst. Die Messung der Temperatur erfolgte bei Prozessen unter 1000 °C mit einem Thermoelement mit Inconel-Mantel und über 1000 °C mit einem Pyrometer. Bedingt durch die Messmethode und -position am Werkzeug gab es Unterschiede der detektierten Temperaturen zwischen Pyrometer und Thermoelement. Die Steuerung erfolgte meist manuell, da bisher nur sehr wenig zum Sinterverhalten der untersuchten Verbindungen bekannt war.

Die Sinterkraft  $F_{\text{FAST}}$  wurde nach Beginn konstant beim 30 MPa gehalten. Sobald die Temperatur 400 °C überschritten hatte, wurde langsam auf die Maximalkraft  $F_{\text{FAST, max}}$  gesteigert, um Spannungen und damit den Bruch des Werkzeugs zu vermeiden. Dabei war meist ein geringer Rückgang der Temperatur zu beobachten, der auf eintretende Sintereffekte der Probe zurückzuführen ist.  $F_{\text{FAST, max}}$  wurde bis zur Beendigung des Heizprogramms gehalten und dann schlagartig auf null reduziert, um Spannungen zu vermeiden, die zum Zerschlagen des Probenkörpers während des Abkühlens führten. Der angelegte Sinterdruck  $p_{\text{FAST}}$  auf die Probe ist anhängig vom Durchmesser  $\varnothing_{\text{FAST}}$  des Stempels und der Sinterkraft  $F_{\text{FAST}}$  der Anlage und wurde nach Gleichung 2.122 berechnet.

$$p_{\text{FAST}} = \frac{F_{\text{FAST}}}{A_{\text{FAST}}} = \frac{F_{\text{FAST}}}{\frac{1}{4}F \cdot \pi \cdot \varnothing_{\text{FAST}}^2} \cdot 10^3 \quad (2.122)$$

mit

$p_{\text{FAST}}$	Pressdruck auf die Probe / MPa
$F_{\text{FAST}}$	Presskraft der FAST-Anlage / kN
$A_{\text{FAST}}$	Kontaktfläche zwischen Stempel und Probe / mm <sup>2</sup>

Die Temperatur  $T_{\text{FAST}}$  wurde konstant mit  $100 \text{ K/min}$  bis auf  $400 \text{ °C}$  (bei Verwendung des Pyrometers auf  $600 \text{ °C}$ ) erhöht und kurz gehalten, bis der Maximaldruck  $p_{\text{FAST, max}}$  aufgebaut war. Danach wurde unter genauer Beobachtung des Traversenhubs  $z_{\text{FAST}}$  und des betriebenen Werkzeugs  $T_{\text{FAST}}$  anfangs mit  $50 \text{ °C/min}$  und sinkenden Heizraten  $T_{\text{FAST}}$  bis auf die Sintertemperatur  $T_{\text{Sint.}}(p_{\text{FAST}})$  der Verbindung erhöht, die je nach enthaltenen Elementen zwischen  $500$  und  $1200 \text{ °C}$  lag. Die Temperatur wurde weitere fünf Minuten konstant gehalten und zuletzt nach Abschalten der direkten Heizung auf Raumtemperatur abgekühlt. Wurde die Schmelztemperatur nur geringfügig überschritten, führte dies zum partiellen Aufschmelzen der Verbindungen. Die Schmelze wurde durch den angelegten Druck aus dem Werkzeug heraus befördert und erstarrte als Perle zwischen Mantel und Stempel. Zur Vermeidung von Verlusten wurde daher die Temperatur leicht erniedrigt und der Prozess fortgesetzt. Führte der erste Sinterversuch nicht zu einem zufriedenstellenden Ergebnis, wurde bei der Wiederholung des Vorgangs ein Programm auf Basis der zuvor bestimmten Sintertemperatur mit den oben genannten Heizraten erstellt.

Aus dem Verlauf der Kurve des in situ verfolgten, relativen Traversenhubs  $z_{\text{FAST}}$  ließen sich unter anderem Informationen zu den Sintertemperaturen der Verbindungen bei vorgegebenem Sinterdruck gewinnen.  $z_{\text{FAST}}$  wurde automatisch beim Start des Prozesses auf null zurückgesetzt, da die Justierung des Werkzeugs bereits zur Ausdehnung führte. Beim Sintern bis  $400 \text{ °C}$  wird zu Beginn oft eine negative Ausdehnung  $z$  beobachtet, die durch die thermische Ausdehnung von Probe und Werkzeug verursacht wird. Die Erhöhung der Sinterkraft bei  $400 \text{ °C}$  führte zu einer massiven positiven Ausdehnung, die sich aus der Verdichtung des Probenpulvers und der Graphit-Stempel zusammensetzte. Im Folgenden überlagerten sich die thermischen Ausdehnungen von Grünkörper und Graphit-Stempeln mit dem Sinterprozess und der damit verbundenen Volumenschrumpfung des Grünkörpers, wobei das Sintern den größeren Beitrag lieferte und dadurch  $z_{\text{FAST}}$  weiter bis zum Ende des Sinterbereichs zunahm. Ab der Sintertemperatur  $T_{\text{Sint.}}(p_{\text{FAST}})$  hatten geringe Temperaturerhöhungen meist keinen wesentlichen Einfluss auf die Verdichtung des Formkörpers und  $z_{\text{FAST}}$  blieb in der isothermen Sektion nahezu konstant. Wurde der Schmelzpunkt überschritten, trat eine rapide Änderung ein, die deutlich anhand der Kurve identifiziert und vom Sinterprozess unterschieden werden konnte.

Die drei wichtigsten Prozessparameter Temperatur  $T_{\text{FAST}}$ , Sinterdruck  $p_{\text{FAST}}$  und relativer Traversenhub  $z_{\text{FAST}}$  eines Sintervorgangs der Verbindung BaZnSn mit einem Werkzeug ( $10 \text{ mm}$ ) sind in Abb. 2.18 grafisch dargestellt, um die beschriebenen Parametervariationen zu verdeutlichen. Die Sintertemperatur  $T_{\text{Sint.}}(p_{\text{FAST}})$  lässt sich einfacher ablesen, wenn der Traversenhub nicht gegen die Zeit, sondern gegen die Temperatur aufgetragen wird (Abb. 2.19). Zu Beginn lieferte die temperaturabhängige Ausdehnung von Probe und Werkzeug den Hauptbeitrag, nach weiterer Druck- und Temperaturerhöhung setzte der Sinterprozess ein und überlagerte die anderen Effekte bis  $650 \text{ °C}$ . Eine erneute Steigerung der Temperatur hatte nur einen sehr geringen Effekt auf den Traversenweg, eine Verdichtung der Probe war nicht mehr zu beobachten und  $z_{\text{FAST, BaZnSn}}$  blieb bis zum Ende der Haltephase konstant. Nach Abschalten der direkten Beheizung und der Reduktion des Sinterdrucks dehnte sich die Probe wieder aus, was an der gepunkteten Linie zu erkennen ist.

Sich überlagernde Effekte wie die thermische Ausdehnung und das Sintern der Probe sind stark abhängig von der gewählten Methode. Einflüsse auf die Verdichtungskurven haben neben den bereits beschriebenen Parametern wie Sinterdruck und Masse der Probe auch der direkte Eintrag von Wärmeenergie durch den elektrischen Widerstand des Werkzeugs. Die Dimensionen der verwendeten Werkzeuge und die verwendeten Abstandhalter sind des Weiteren maßgeblich für die Temperaturverteilung über den gesamten Prozess

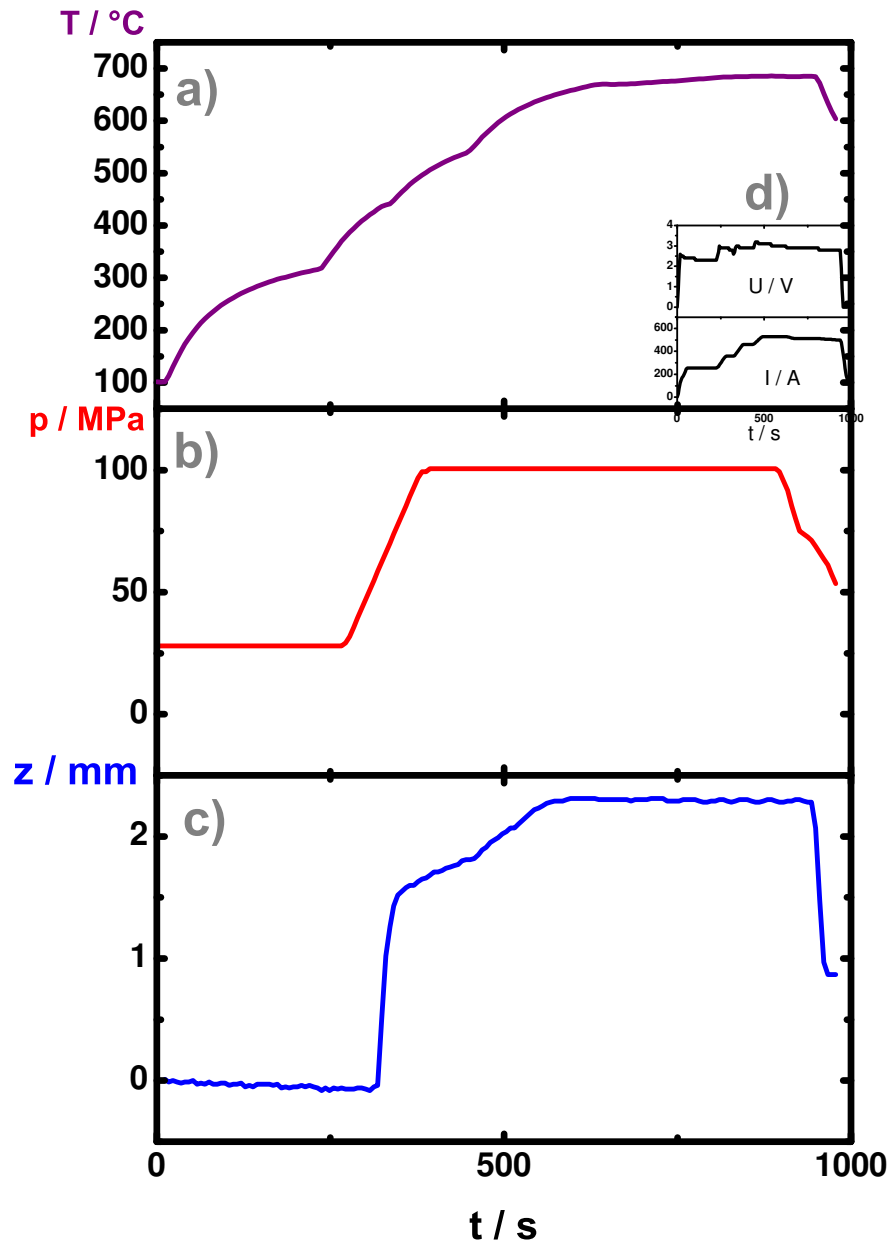


Abb. 2.18.: a)  $T_{\text{FAST, BaZnSn}}$ , b)  $p_{\text{FAST, BaZnSn}}$ , c)  $z_{\text{FAST, BaZnSn}}$ , d) Spannung und Stromstärke der FAST-Anlage.

verantwortlich. Dabei spielte vor allem die Stempellänge und die Dicke der Abstandhalter eine entscheidende Rolle, da sie die größte Wärmeausdehnung im System haben. Auch die thermische Ausdehnung der Anlagenteile selbst kann variieren. Um die Vorgänge allgemein vergleichbar und damit nachvollziehbar zu machen, wurde der Beitrag des Sinterprozesses auf  $z_{\text{FAST}}$  nach folgendem Modell bestimmt (Gl. 2.123).

$$z_{\text{FAST}} = z_{\text{sint.}} + z_{\text{TE}} + z_{\text{TE, tool}} + z_{\text{TE, SPS-211Lx}}$$

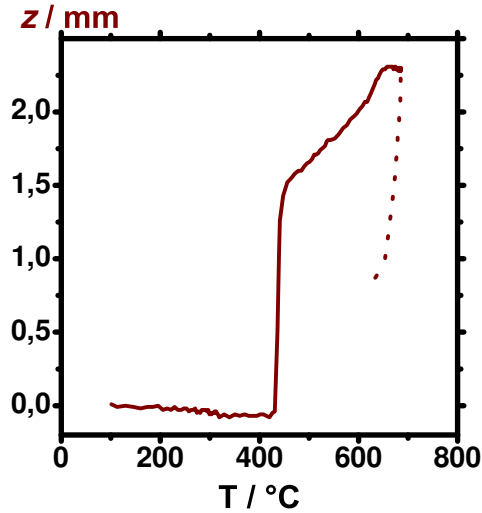


Abb. 2.19.:  $z_{\text{FAST, BaZnSn}}$  in Abhängigkeit der Temperatur  $T_{\text{FAST, BaZnSn}}$ , die gepunktete Kurve stellt den Abkühlvorgang dar.

mit

$z_{\text{sint.}}$  Sinterbeitrag / mm

$z_{\text{TE}}$  Beitrag thermische Ausdehnung der Probe / mm

$z_{\text{TE, tool}}$  Beitrag des Graphit-Werkzeugs und Abstandhalter / mm

$z_{\text{TE, SPS-211Lx}}$  Beitrag thermische Ausdehnung der Anlage / mm

$z_{\text{TE}}$  Beitrag thermische Ausdehnung / mm

Nach Umstellung und Zusammenfassung der thermischen Ausdehnung ergibt sich die Ausdehnung durch das Sintern der Probe.

$$z_{\text{TE}} = z_{\text{TE}} + z_{\text{TE, tool}} + z_{\text{TE, SPS-211Lx}} \quad (2.123)$$

$$z_{\text{sint.}} = z_{\text{FAST}} - z_{\text{TE}} \quad (2.124)$$

Zur Bestimmung der thermischen Ausdehnung des Gesamtprozesses sind zwei Vorgehensweisen denkbar. Möchte man sie exakt bestimmen, muss der Prozess mit der zuvor gesinterten Probe ein zweites Mal mit gleichen Parametern durchlaufen werden. Der dabei detektierte Traversenhub  $z_{\text{FAST}}$  entspricht dann der thermischen Gesamtausdehnung. Subtrahiert man die erhaltenen temperatur- und druckabhängigen Ausdehnungen voneinander, erhält man die durch das Sintern der Probe verursachte  $z_{\text{sint.}}$ . Die Wiederholung aller Vorgänge ist in der Praxis nicht realisierbar. Daher wurde stattdessen eine Kalibrierung mit einem nicht befüllten Werkzeug durchgeführt. Dazu wurde jeweils bei 10, 30, 50 und 100 MPa mit 100  $\kappa_{\text{min}}$  auf ca. 1000 °C erhitzt und die Ausdehnung aufgezeichnet. Folglich wurde zur Vereinfachung die Ausdehnung durch andere Wärmeverteilungen im Werkzeug bei abweichenden Heizraten und die der Probe vernachlässigt. Die Messdaten sind in Abb. 2.20 grafisch dargestellt.

Man erkennt, dass die Ausdehnung wie erwartet stark von der Temperatur, jedoch nur geringfügig vom Sinterdruck der Anlage abhängt. Die negative Ausdehnung (thermische Expansion) wird mit steigendem

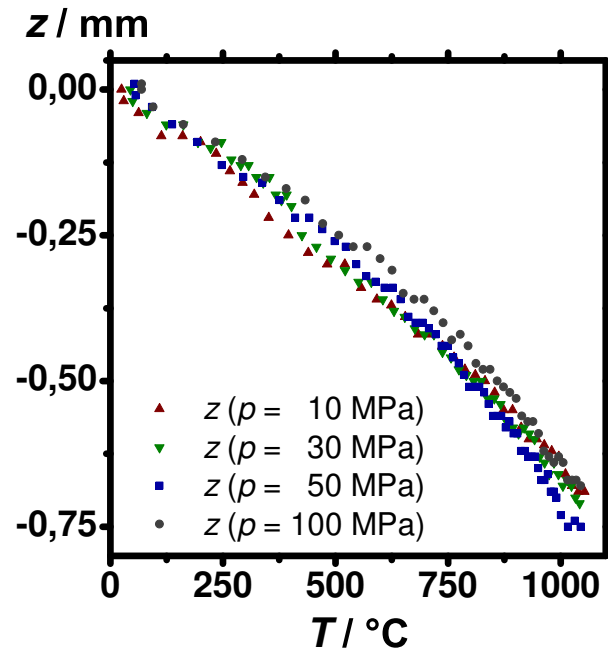


Abb. 2.20.: Relative Ausdehnung der FAST-Anlage bei der Kalibrierung mit einem leeren Werkzeug bei 10, 30, 50 und 100 MPa.

Sinterdruck geringfügig kleiner. Diese Beobachtung lässt sich durch die mit steigender Temperatur steigende Zugfestigkeit des Graphits erklären. Die lineare Regression aller erhaltenen Datensätze lieferte quadratische Gleichungen, die zur Korrektur der Messwerte der Proben verwendet wurden. Die Ergebnisse der Regression sind in Tabelle 2.1 und in Abbildung 2.21 dargestellt.

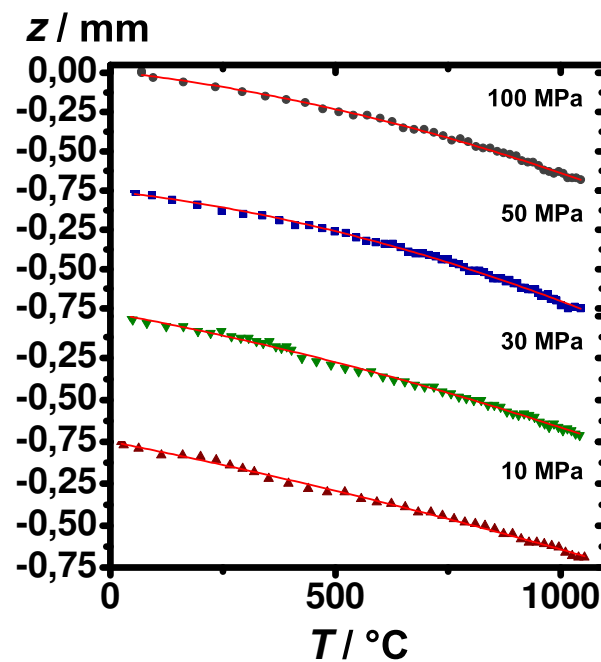


Abb. 2.21.: Lineare Regression der Datensätze.



Tabelle 2.1.: Quadratische Gleichungen zur Korrektur der Ausdehnung bei FAST-Prozessen.

Nr.	$p_{\text{FAST}} / \text{MPa}$	$f(x)$	=	$p_1 \cdot x^2$	+	$p_2 \cdot x$	+	b
1	10	$z_{\text{TE},10\text{MPa}}(T)$	=	$-1,1173 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$	-	$5,3227 \cdot 10^{-4} \cdot T$	+	0,00175
2	30	$z_{\text{TE},30\text{MPa}}(T)$	=	$-1,9333 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$	-	$4,9076 \cdot 10^{-4} \cdot T$	+	0,01921
3	50	$z_{\text{TE},50\text{MPa}}(T)$	=	$-3,7647 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$	-	$3,2439 \cdot 10^{-4} \cdot T$	-	0,00282
4	100	$z_{\text{TE},100\text{MPa}}(T)$	=	$-3,2615 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$	-	$3,2259 \cdot 10^{-4} \cdot T$	+	0,01068

Die Korrektur wurde auf die in Abb. 2.19 dargestellten Werte angewendet. Von den erhaltenen Messdaten wurden die berechneten thermischen Ausdehnungen in Abhängigkeit des Sinterdrucks subtrahiert, wodurch man die von der thermischen Ausdehnung entkoppelte Kurve (Abb. 2.22) erhielt. Bis ca. 430 °C wurde Gleichung 2 und danach Gleichung 4 aus Tab. 2.1 verwendet. Die vom Hersteller vorprogrammierte Glättung der Messwerte für den Sinterdruck erweckt fälschlicherweise den Eindruck, dass die Druckzunahme linear bis zu einer Temperatur von 500 °C erfolgte.

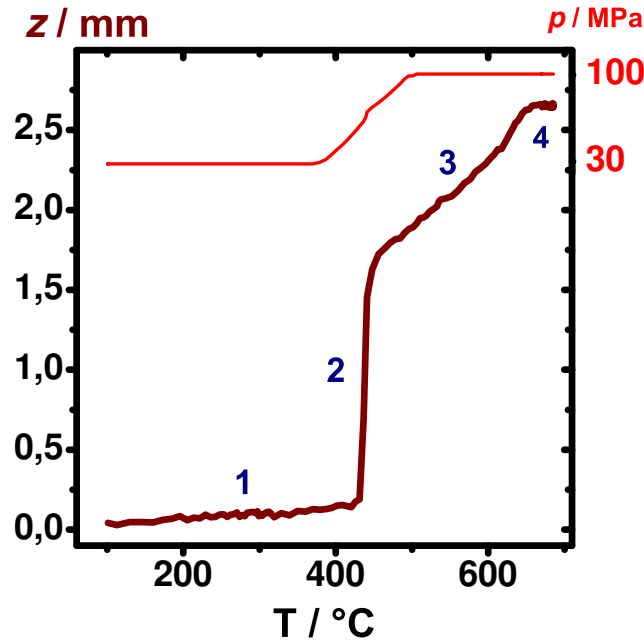


Abb. 2.22.: Korrigierter, relativer Traversenhub  $z_{\text{FAST}^*, \text{BaZnSn}}$  in Abhängigkeit der Temperatur  $T_{\text{FAST}, \text{BaZnSn}}$ , unterteilt in vier Sinter-Prozessschritte, Sinterdruck  $p_{\text{FAST}, \text{BaZnSn}}$  (rot).

Sintervorgänge können in aufeinanderfolgende Prozesse unterteilt werden, die aber teilweise erst nach der Korrektur der Messdaten ersichtlich werden. Während in Abb. 2.19 die thermische Expansion die Ausdehnung zu negativen Werten verschob, konnte nach der Korrektur die Verdichtung des Grünkörpers bedingt durch die thermisch angeregte Umordnung der einzelnen Körner als erster Prozess in Abb. 2.22 identifiziert werden. Der zweite Prozessschritt resultiert aus der sprunghaften Erhöhung der Sinterkraft der Anlage und der damit verbundenen weiteren Verdichtung des Grünkörpers. Der entscheidende Verdichtungsprozess setzt in diesem Beispiel bei etwa 500 °C ein und stellt den Beginn des eigentlichen Sinterns dar: die Erweichung der Körner führt zum Schließen der inneren Poren und damit zu einer deutlichen Steigerung der Dichte des Probenkörpers. Diffusionsprozesse an den Oberflächen und Korngrenzen füh-



ren im letzten Schritt zur Ausbildung von Verbindungen zwischen den Körnern und damit zur Erhöhung der Festigkeit. Unerwünschtes Kornwachstum wurde durch eine kurze Haltezeit am Ende verhindert. Eine weitere Erhöhung der Temperatur hatte keinen merklichen Einfluss auf den Traversenhub. Eine weitere nützliche Veranschaulichung des Prozesses stellt die Auftragung der Verdichtungsgeschwindigkeit gegen die Temperatur dar, die aus der Abhängigkeit der Änderung des Traversenhubes und der Zeit nach folgender Gleichung ermittelt werden kann:

$$v_{\text{FAST}} = \frac{z_{\text{sint.}}(t_2) - z_{\text{sint.}}(t_1)}{t_2 - t_1} \quad (2.125)$$

mit

$v_{\text{FAST}}$  Verdichtungsgeschwindigkeit des Prozesses / mm/s

Abb. 2.23 stellt exemplarisch die Verdichtungsgeschwindigkeit für den oben beschriebenen Prozess dar. Auch hier können die Verdichtungsschritte unterschieden und quantifiziert werden, wobei die größte Verdichtung auf die Erhöhung der Sinterkraft gefolgt von Prozessschritt drei zurückzuführen ist.

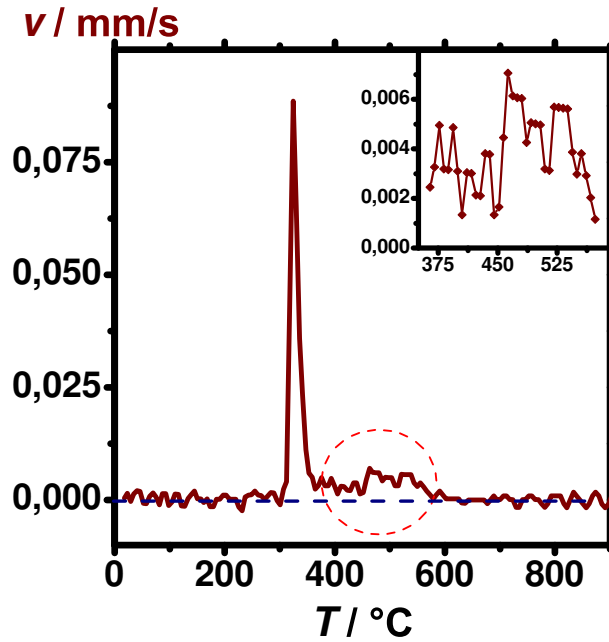


Abb. 2.23.: Verdichtungsgeschwindigkeit des FAST-Prozesses von BaZnSn

Auch die relative Verdichtung des Sintervorgangs kann nach folgender Gleichung berechnet werden.

$$\frac{\rho_{\text{FAST}}(z_{\text{FAST}})}{\rho_{\text{cryst.}}} = \frac{m_{\text{FAST}} / \left( \frac{1}{4} \cdot \pi \cdot \varnothing_{\text{FAST}}^2 \cdot \left( h_{\text{FAST}} + (z_{\text{FAST,max}} - z_{\text{FAST}}) \right) \right)}{\rho_{\text{cryst.}}} \quad (2.126)$$

mit

$\rho_{\text{FAST}}(z_{\text{FAST}})$  Dichte des Presslings in Abhängigkeit von der relativen Ausdehnung  
 $z_{\text{FAST,max}}$  Maximale, relative Ausdehnung der Anlage

---

Unter Einbeziehung der pyknometrisch bestimmten Dichte wurde in 2.127 umgeformt.

$$\frac{\rho_{\text{FAST}}(z_{\text{FAST}})}{\rho_{\text{cryst.}}} = \frac{\rho_{\text{FAST}}(z_{\text{FAST,max}})}{\rho_{\text{cryst}}} \cdot \frac{h_{\text{FAST}}}{h_{\text{FAST}} + (z_{\text{FAST,max}} - z_{\text{FAST}})} \quad (2.127)$$

Die Gleichung ist nur von der gemessenen Höhe des Presslings  $h_{\text{FAST}}$  abhängig. Durch die Politur der Oberfläche des Formkörpers wird die Höhe geringfügig erniedrigt, was aber vernachlässigt werden kann. Unter Einbeziehung der korrigierten Ausdehnung des Prozesses kann nun der Sintervorgang direkt über die Dichte der Materialien, die von der eingesetzten Masse unabhängig ist, verglichen werden.

Alle Proben wurden auf die beschriebene Weise verdichtet und die erhaltenen Datensätze korrigiert, um sinnvolle, reproduzierbare und vergleichbare Ergebnisse zu erhalten. Darauf basierend konnten Rückschlüsse auf das Sinterverhalten der Verbindungen gezogen werden. Die verdichteten Formkörper wurden aus den Werkzeugen entfernt und in den Handschuhkasten überführt, um die Korrosion durch Luft verhindern. Dort wurden die Folienreste an den Proben mechanisch entfernt und der zylindrische Pressling mit Hilfe eines Schleifpapiers (Korund oder Diamant/Nickel) an allen Flächen glatt poliert, um später eine präzise und möglichst widerstandslose Kontaktierung zu ermöglichen [94]. Die Lagerung der luftempfindlichen Proben erfolgte im Handschuhkasten.

---

## 2.3 Charakterisierungsmethoden

---

### 2.3.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

---

Die Röntgenbeugung beruht auf der Tatsache, dass elektromagnetische Strahlung am Kristallgitter gebeugt wird. Die Wellenpakete wechselwirken mit der Elektronenhülle der Atome und werden elastisch gestreut. Die dabei entstehenden Kugelwellen breiten sich in alle Raumrichtungen aus und interferieren miteinander. Konstruktive Interferenz tritt auf, wenn die Wellen in Ausbreitungsrichtung kohärent sind. Bei Gangunterschied löschen sie sich vollständig aus. Die Bedingung für konstruktive Interferenz wird durch die Bragg'sche Gleichung beschrieben [95]. Beugung ist ein Spezialfall der Streuung.

$$2 \cdot d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (2.128)$$

mit

$d$  Abstand der Netzebenenscharen / Å

$\theta$  Beugungswinkel / °

$n$  Ganze Zahl

$\lambda$  Wellenlänge der Strahlung / Å

Die Bedingung ist erfüllt, wenn der Gangunterschied der Wellen in gleicher Ausbreitungsrichtung ein beliebiges ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge der elektromagnetischen Strahlung ist. Der Gangunterschied berechnet sich aus dem Produkt von  $\sin \theta$ , dem Abstand zwischen den Netzebenenscharen  $d$  und dem Faktor 2. Der Winkel ergibt sich zwischen der Einfallrichtung des Röntgenstrahls und der Normalen der Netzebenen. Aus der Gleichung 2.128 geht auch hervor, dass die Wellenlänge der elektromagnetischen Strahlung im Bereich des Abstandes der Netzebenenscharen liegen muss, damit die Bragg-Bedingung überhaupt erfüllt wird und konstruktive Interferenz auftreten kann. Daher eignet sich Röntgenstrahlung für die Beugung am Kristallgitter. Die gebeugte elektromagnetische Welle wird von einem Detektor aufgenommen. Die Richtungen beziehungsweise Positionen des Detektors sowie die Intensitäten der gebeugten Strahlen lassen sich dann in eine Kristallstruktur umrechnen. Sowohl polykristalline Materialien als auch Einkristalle lassen sich untersuchen. Für Pulver hat sich die Debye-Scherrer-Geometrie bewährt [96, 97]. Einflüsse auf die Aufnahmen haben unter anderem die Formfaktoren, Oxidationszahlen, thermische Beweglichkeit und Strahlungsabsorption der im Gitter angeordneten Atome. Bei polykristallinen Materialien spielen die Korngrößen ebenfalls eine Rolle.

Der Primärstrahl wird von einer Röntgenröhre erzeugt. Die Wellenlängen sind dabei charakteristisch für das Anodenmaterial und polychromatisch. Das erzeugte Röntgenspektrum wird im Folgenden mit einem Monochromator auf einen Peak mit hoher Intensität reduziert. Der Strahl wird fokussiert und durch die Probe geschickt. Bei der Debye-Scherrer-Geometrie ist die Probe in der Mitte des Goniometers angeordnet und rotiert um eine Achse. Durch die Rotation entstehen die Debye-Scherrer-Ringe, die in einer Ebene winkelabhängig vom Detektor als Reflex aufgezeichnet werden.

Die erhaltenen Pulverdiffraktogramme, in denen die Intensität gegen  $2\theta$  aufgetragen wird, werden dann mit der Rietveld-Methode analysiert [98, 99]. Die Intensitäten werden mittels der mathematischen Methode der

kleinsten Quadrate auf Basis eines bekannten Strukturmodells angepasst. Während des iterativen Prozesses werden die Strukturparameter verfeinert, bis ein Minimum der Residuen erreicht ist. Drei Residuen sind dabei relevant. Das Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung wird durch einen Gütewert veranschaulicht [100].

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{io} - y_{ic}|}{\sum_i y_{io}} \quad (2.129)$$

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum_i w_i y_{io}}} \quad (2.130)$$

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P}{\sum_i w_i y_{io}^2}} \quad (2.131)$$

$$GOF = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (2.132)$$

mit

$R_p$	Profilresiduum
$R_{wp}$	Gewichtetes Profilresiduum
$R_{exp}$	Erwartetes Residuum
$y_{io}$	Beobachtete Intensität im Ort i
$y_{ic}$	Berechnete Intensität im Ort i
$w_i$	Wichtungsfaktor ( $\frac{1}{w_i} = \sigma_i^2$ )
$N$	Zahl der Beobachtungen
$P$	Zahl der freien Parameter

Als Ergebnis wird zusätzlich zur berechneten Kurve eine Differenzkurve von experimenteller und berechneter Kurve erzeugt.

Nach jedem Arbeitsschritt wurden die Proben mit Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht, um aus den Daten Rückschlüsse auf die Identität und Reinheit zu ziehen. Auf Basis der Ergebnisse wurden die Syntheseparameter angepasst, um möglichst einphasige Verbindungen für die spätere Charakterisierung zu erhalten. Die röntgendiffraktometrische Verfolgung ermöglicht auch die Identifikation von Fehlern; das Verdampfen einer Komponente, Oxidation durch Luftsauerstoff oder Feuchtigkeit, Reaktionen mit den Tiegelmaterialien, Erreichen der Zersetzungstemperatur oder eine Umwandlung in eine metastabile Phase können detektiert werden. Verwendet wurden Diffraktometer des Typs STADI P (Abb. 2.24) der Firma STOE & Cie GmbH, Darmstadt, in Kombination mit der Software WinXPOW. Die Diffraktometer wurden je nach Bedarf sowohl im Transmissionsmodus als auch im Reflexionsmodus mit speziellen Probenhaltern (Abb. 2.25) verwendet. Als Strahlungsquellen kamen Kupfer- und Molybdän-Röntgenröhren mit Germanium[111]-Monochromatoren, zur Aufnahme der Beugungsereignisse lineare ortsempfindliche Detektoren zum Einsatz. Für den Betrieb bei erhöhten Temperaturen bis 900 °C stand zusätzlich ein Ofen (Abb. 2.26) mit Graphit-Heizelement zur Vermessung von Proben in Kapillaren zur Verfügung.

Je nach Empfindlichkeit gegenüber Luft wurde entweder das fein zerkleinerte Pulver in einer Lindemann-Glaskapillare präpariert oder auf einen amorphen Tesafilm aufgebracht. Unbeständige Proben wurden in Kapillaren mit Innendurchmesser 0,1 oder 0,3 mm im Handschuhkasten möglichst dicht eingefüllt. Zum



Abb. 2.24.: Röntgenpulverdiffraktometer STADI P (STOE & Cie GmbH, Darmstadt) [101].

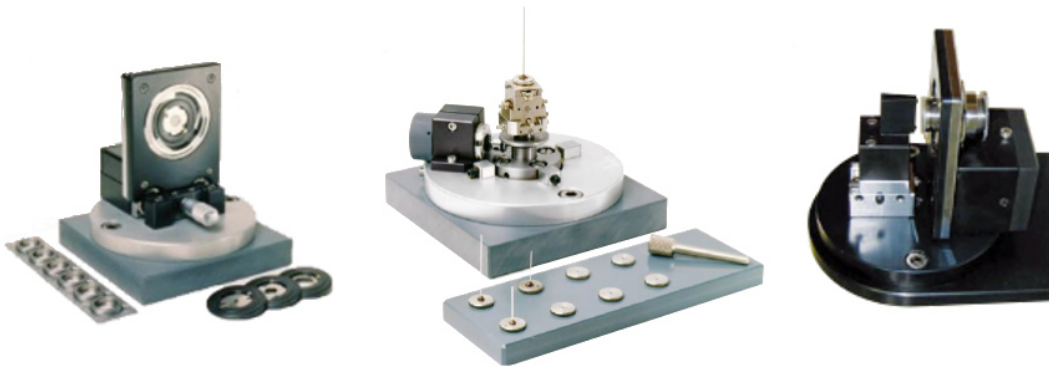


Abb. 2.25.: Verschiedene Probenhalter für Messung in: links: Transmission auf amorpher Folie; Mitte: Transmission in Glaskapillare; rechts: Reflexion [101].



Abb. 2.26.: Hochtemperaturofen Basic (STOE & Cie GmbH, Darmstadt) [101].

Verschließen wurde entweder erhitztes Pizein in die Öffnung gefüllt oder die Kapillare außerhalb des Handschuhkastens zügig abgeschmolzen und dann mit Pizein geschützt. Die Glaskapillare wurde auf einem Halter fixiert, auf dem Goniometerkopf platziert und justiert (Abb. 2.25 Mitte). Luftunempfindliche Pro-

ben wurden zumeist auf einen Film (z.B. Scotch Magic) dünn aufgeschüttet, beidseitig verklebt und auf dem Probenträger montiert (Abb. 2.25 links). Die zylindrischen Presslinge wurden im Reflexionsmodus (Abb. 2.25 rechts) röntgendiffraktometrisch untersucht. Dazu wurden die Formkörper am Probenhalter fixiert, justiert und falls unbeständig an Luft mit einer Schutzschicht (z.B. Lack, Fett) versehen. Tabelle 2.2 fasst zusammen, welche Messgeometrien für welche Proben verwendet wurden. Die bei der Synthese im Licht-

Tabelle 2.2.: Prozessschritte und die für die Röntgendiffraktion notwendigen Messgeometrien.

Methoden	Arbeitsschritt 1	Arbeitsschritt 2	Arbeitsschritt 3
1	Rohröfen / Transmission	FAST / Reflexion	
2	HF-IO / Transmission	Rohröfen / Transmission	FAST / Reflexion
3	LB-Ofen / Transmission	Rohröfen / Transmission	FAST / Reflexion

bogenöfen (LB-Ofen) oder Hochfrequenz-Induktionsofen (HF-IO) erhaltenen Materialien waren zunächst (Arbeitsschritt 1) teilmorph und enthielten außerdem eine Reihe von nicht zuzuordnenden Fremddreflexen. Daher wurden die Proben einer weiteren Temperaturbehandlung unterzogen und erneut untersucht (Arbeitsschritt 2). Anschließend wurden die Proben verdichtet und untersucht (Arbeitsschritt 3).

Interessante Proben, die auffällige oder sprunghafte Änderungen der Eigenschaften zeigten, wurden zusätzlich mittels Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Aus den Datensätzen konnten wertvolle Informationen zur thermischen Ausdehnung und zu möglichen Phasenumwandlungen oder Zersetzung der Verbindungen gewonnen werden. Für die Messung wurde anstelle einer Glas- eine Quarzglas-kapillare mit dem Probenpulver unter Schutzgas dicht befüllt und der Kopf mit Pizein verschlossen. Die präparierte Kapillare wurde dann in den Ofen überführt und zuerst eine Vergleichsmessung bei Raumtemperatur durchgeführt. Das Temperaturprogramm wurde abhängig von der Sintertemperatur und der Temperatur gewählt, bei der der Effekt erwartet wurde.

Die Auswertung der Messungen erfolgte mit der Software WinXPOW. Mit Hilfe der PDF-Datenbank [102, 103] konnten die erhaltenen Diffraktogramme mit bekannten Referenzen verglichen und so den beobachteten Reflexmustern Verbindungen zugeordnet werden. Die Kristallstrukturdaten wurden dann der ICSD-Datenbank [104] entnommen. Die Strukturbilder wurden mit dem Programm Diamond 3.2 [105, 106] erstellt. Weiterhin dienten die Literaturdaten als Basis für dichtefunktionaltheoretische Berechnungen und die mathematische Anpassung der Kurven mit dem Programm TOPAS 4.2 [107]. Für Fremdphasen wurden keine Strukturparameter verfeinert.

### 2.3.2 Elektrische Leitfähigkeit und Seebeck-Koeffizient

Die elektrischen Leitfähigkeiten und Seebeck-Koeffizienten von Festkörpern können simultan bestimmt werden, indem man eine Probe einem Temperaturgradienten aussetzt. Dieser bewirkt den Ladungsträgerfluss von der warmen zur kalten Seite. Eine Spannung resultiert, die gemessen werden kann und proportional mit dem Gradienten steigt. Eine Probe beliebiger Form wird zur Messung mit vier elektrischen Leitern an der Oberfläche kontaktiert, welche weiterhin als Thermoelemente oder Elektroden fungieren. Beginnend bei Raumtemperatur werden die Spannungen zwischen zwei Thermoelementen und die zugehörigen Temperaturen bestimmt. Daraus lassen sich die Seebeck-Koeffizienten in Abhängigkeit von der Temperatur berechnen (vgl. Kapitel 2.1.1). Die spezifischen Widerstände der Proben werden mit der van der Pauw-Methode ge-

messen [108]. Zwei der vier Kontakte werden zur Bestimmung der Spannung  $U$  verwendet, über die beiden anderen wird Gleichstroms konstanter Stärke  $I$  geleitet. Die Anordnung einer zylindrischen Probe ist in Abbildung 2.27 dargestellt. Der Widerstand  $R_{AD,BC}$  berechnet sich nach dem Ohm'schen Gesetz.

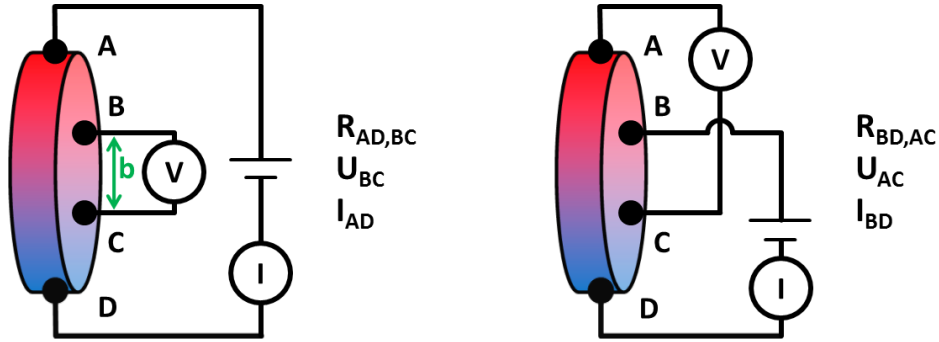


Abb. 2.27.: Schematische Darstellung der van der Pauw-Methode zur Bestimmung von elektrischen Widerständen.

$$R_{AD,BC} = \frac{U_{BC}}{I_{AD}} \quad (2.133)$$

Die Stromstärke ist konstant und die elektrische Leitfähigkeit errechnet sich aus dem Widerstand unter Einbeziehung des Probenquerschnitts und des Abstands der beiden Kontakte B und C, an denen die Spannung gemessen wurde.

$$\sigma = \frac{1}{\rho_{el.}} = \frac{b}{R_{AD,BC} \cdot A} \quad (2.134)$$

mit

- $\rho_{el.}$  Spezifischer Widerstand / Ohm·m
- $b$  Abstand der Elektroden zur Bestimmung der Spannung / mm
- $A$  Querschnittfläche der Probe / mm<sup>2</sup>

Die Berechnung ist für Proben konstanten Querschnitts gültig. Für zylindrische oder willkürliche Geometrien fließt ein Korrekturfaktor ein, der sich durch Änderung der Kontaktierung bestimmen lässt. Misst man die Spannung zwischen den Kontakten A und C bei gleichzeitiger Stromzufuhr über die Kontakte B und D, kann der spezifische Widerstand mit der Methode der konformen Abbildungen nach van der Pauw berechnet werden.

$$1 = \exp\left(-\frac{\pi \cdot d}{\rho_{el.}} \cdot R_{AD,BC}\right) + \exp\left(-\frac{\pi \cdot d}{\rho_{el.}} \cdot R_{BD,AC}\right) \quad (2.135)$$

mit

- $d$  Dicke der Probe / mm

Zur Lösung der Gleichung 2.135 nach  $\rho_{\text{el.}}$  führte van der Pauw den Korrekturfaktor  $f$  ein.

$$\rho_{\text{el.}} = \frac{\pi \cdot d}{\ln 2} \cdot \frac{R_{\text{AD,BC}} + R_{\text{BD,AC}}}{2} \cdot f \left( \frac{R_{\text{AD,BC}}}{R_{\text{BD,AC}}} \right) \quad (2.136)$$

Der Korrekturfaktor hängt vom Verhältnis der beiden gemessenen Widerstände ab (vergleiche [108]). Des Weiteren können durch Messungen der reziproken Widerstände und der Widerstände mit umgekehrter Polarisierung weitere Effekte ausgemittelt werden. Berechnet man anstelle des Kontakt- einen mittleren Widerstand, spielt der Temperaturgradient und somit der Seebeck-Effekt keine Rolle mehr.

$$R_{\text{Mittel}} = \frac{R_{\text{AD,BC}} + R_{\text{BC,AD}} + R_{\text{DA,CB}} + R_{\text{CB,DA}}}{4} \quad (2.137)$$

Das Messsystem LSR-3 (Firma LINSEIS Messgeräte GmbH, Selb) wurde verwendet (Abb. 2.28). Das Gerät ist aufgebaut aus dem fest platzierten Messkopf speziell für zylindrische Probenkörper, einer beweglichen, evakuierbaren Ofenkammer (bis 1300 °C) und der Steuerelektronik. Die Wärmeenergie wurde durch Halogenlampen appliziert. Weiterhin wurden eine Wasserkühlung, eine Gaszuleitung mit Druckgasflasche und eine Drehschieber-Vakuumpumpe verwendet. Sämtliche Thermoelemente und Kontakte sind aus Platin und wurden bei den Messungen durch Graphit-Folien geschützt, wenn eine Reaktion mit den Verbindungen denkbar war. Da es sich um eine Kontaktmethode handelt, hängen die Ergebnisse in hohem Maße von der Oberflächenbeschaffenheit der Proben ab. Die zylindrischen Probenkörper mit Durchmessern



Abb. 2.28.: links: Hochtemperaturmesssystem LSR-3 (LINSEIS Messgeräte GmbH, Selb) zur simultanen Bestimmung von  $\sigma$  und  $\alpha$ ; rechts: Vergrößerung des Messkopfes zur Aufnahme von zylindrischen Proben [109].

von 10 mm wurden vor der Platzierung im Messkopf mit feinem Schleifpapier poliert, um eine möglichst glatte Kontaktoberfläche für die Messung zu gewährleisten. Der Einbau musste rasch erfolgen, da manche Proben an Luft korrodierten und dadurch die Ergebnisse beeinflusst wurden. Nach der Fixierung der Probe und der Justierung der Platin-Kontakte (Abbildung 2.29) wurde die Ofenkammer dicht verschlossen, mehrfach evakuiert und jeweils mit Helium gespült. Zuletzt wurde ein geringer Helium-Überdruck eingestellt, um das Eindringen von Luft zu unterbinden. Die Messungen von  $\sigma$  und  $\alpha$  erfolgten in Schritten von 50 K beginnend bei 50 °C mit jeweils drei Messungen pro Temperatur. Der Gradientenheizer des Messkopfes wurde auf 50 °C eingestellt. Die Aufzeichnung der Daten wurde mit der LINSEIS Thermoanalyse Software durchgeführt. Die Rohdaten wurden anschließend exportiert und mittels deskriptiver und induktiver Statistik ausgewertet.



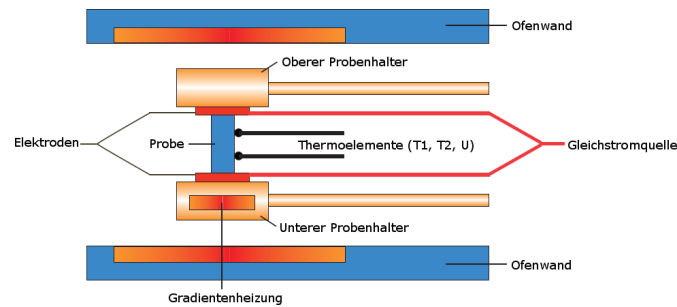


Abb. 2.29.: Schema der Messanordnung des LSR-3 [109].

### 2.3.3 Ortsaufgelöste Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten

Die Homogenität gesinterter Probenkörper lässt sich durch eine ortsaufgelöste Messung der Seebeck-Koeffizienten überprüfen. Verunreinigungen des pulverförmigen Materials oder Risse, die aus dem Verdichtungsprozess resultieren, lassen sich detektieren. Dazu wird die Oberfläche der Probe bei konstanter Umgebungstemperatur mit einem Messsystem gescannt und  $\alpha$  in Abhängigkeit des Ortes bestimmt. Der notwendige Temperaturgradient wird durch die Spitze des Messkopfes erzeugt (Abbildung 2.30) und die Spannung gemessen. Es wurde die Seebeck-Mikro-Thermosonde (DLR, Köln) verwendet, die in Abb. 2.31

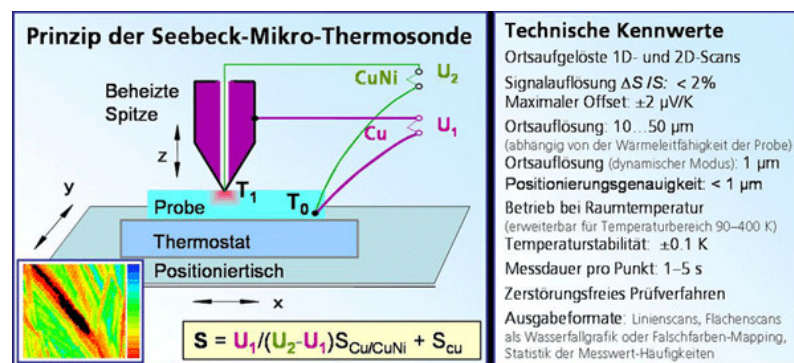


Abb. 2.30.: Schema der Messanordnung der ortsaufgelösten Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten [110].

gezeigt ist. Die Sonde ist aus einem Messkopf, einem dreidimensional steuerbaren und temperierbaren Probenhalter und der Steuerelektronik aufgebaut. Vor der Messung musste die Oberfläche des Presslings ebenfalls poliert werden, um Verunreinigungen und Unebenheiten zu entfernen. Das Rastern der Proben erfolgte zweidimensional mit einer Schrittweite von 0,1 mm, und die Ergebnisse wurden grafisch dargestellt.



Abb. 2.31.: Seebeck-Mikro-Thermosonde (DLR, Köln).

#### 2.3.4 Hall-Konstante, Ladungsträgerkonzentration und -mobilität

Die elektrische Leitfähigkeit, die Wärmeleitfähigkeit und der Seebeck-Koeffizient korrelieren direkt mit der Konzentration  $\eta$  und Mobilität  $\mu$  der Ladungsträger, die mit Hall-Messungen bestimmt werden können [21]. Dazu bringt man die Probe in ein Magnetfeld und bestimmt die Hall-Spannung und den spezifischen Widerstand. Beides wird mit der van der Pauw-Methode bestimmt (Abbildung 2.32). Die Widerstände R1

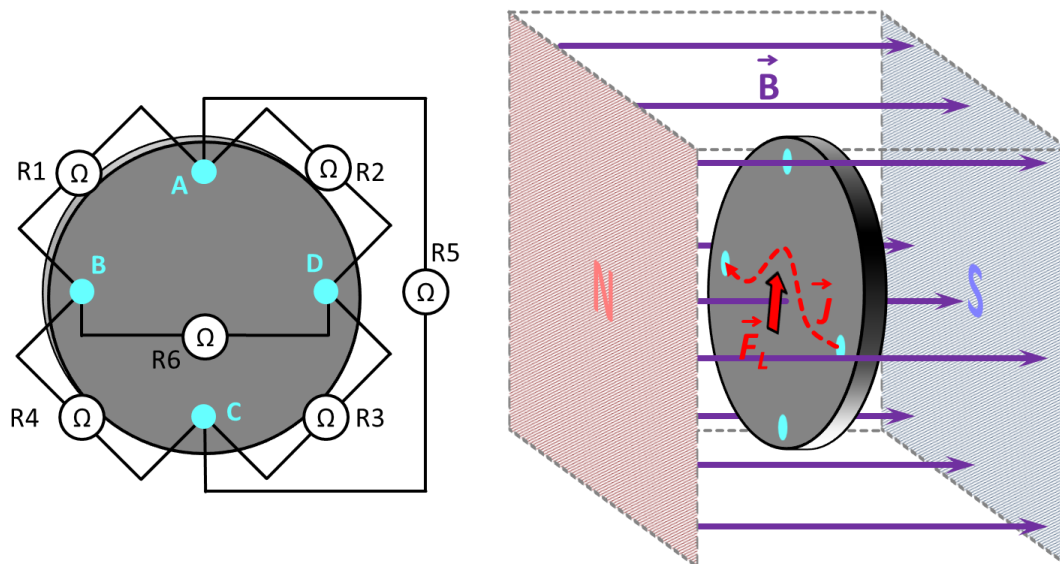


Abb. 2.32.: Schematische Darstellung der Hall-Messanordnung; links: Kontaktierung und resultierende Widerstände; rechts: Ablenkung des elektrischen Flusses im Magnetfeld.

- R6 werden bestimmt, indem man an den jeweiligen Kontakten die Spannungen misst, während durch die beiden anderen Kontakte ein Strom fließt. Der spezifische Widerstand errechnet sich nach Gleichung 2.136.

Wird die Probe einem homogenen Magnetfeld ausgesetzt, wirkt auf die sich bewegenden Ladungsträger zusätzlich die Lorenz-Kraft  $\vec{F}_L$ .

$$\vec{F}_L = q \cdot (\vec{v} \times \vec{B}) \quad (2.138)$$

mit

$$\begin{aligned} \vec{F}_L & \text{ Lorenz-Kraft / N} \\ \vec{B} & \text{ Magnetische Flussdichte / T} \end{aligned}$$

Die Verschiebung der Ladungsträger durch die Lorenz-Kraft ruft entgegengesetzt gerichtete, elektrische Felder hervor, die sich im Gleichgewicht gegenseitig kompensieren.

$$q \cdot (\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) = 0 \quad (2.139)$$

$$\nu = \frac{\vec{J}}{\eta \cdot q} \hat{=} \frac{I}{A \cdot \eta \cdot q} \quad (2.140)$$

Man ersetzt die Driftgeschwindigkeit der Ladungsträger durch den Ausdruck 2.140 und löst nach  $E$  auf.

$$-\vec{E} = \frac{1}{\eta \cdot q} \cdot \frac{I}{A} \cdot \vec{B} \quad (2.141)$$

Unter der Annahme eines homogenen, magnetischen Feldes ist auch das elektrische Feld homogen und kann durch die Hall-Spannung ausgedrückt werden.

$$-\vec{E} = \frac{U_H}{b} \quad (2.142)$$

$$U_H = \frac{1}{\eta \cdot q} \cdot \frac{I}{d} \cdot \vec{B} = A_H \cdot \frac{I}{d} \cdot \vec{B} \quad (2.143)$$

$$R_H = \frac{U_H}{I} = A_H \cdot \frac{\vec{B}}{d} \quad (2.144)$$

mit

$$\begin{aligned} U_H & \text{ Hall-Spannung / V} \\ A_H & \text{ Hall-Konstante / m}^3/\text{C} \\ R_H & \text{ Hall-Widerstand / Ohm} \end{aligned}$$

Die Hall-Konstante ist eine materialspezifische Konstante, deren Vorzeichen den Ladungsträgertyp widerspiegelt. Für Halbleiter, bei denen sowohl Löcher als auch Elektronen einen Beitrag zum Hall-Effekt leisten, fließen die elektrischen Stromdichten beider Ladungsträger in die Berechnung ein.

Zur Bestimmung der Hall-Spannung werden insgesamt acht Einzelspannungen gemessen und über diese wird gemittelt. Die magnetische Feldstärke und die Stromstärke werden konstant gehalten, jedoch wird die Polarität von  $\vec{B}$  nach vier Messungen getauscht. Man bestimmt die Spannungen  $U_{AC,p}$ ,  $U_{BD,p}$  und ihre Reziproken  $U_{CA,p}$  und  $U_{DB,p}$  bei 'positivem' (Index p) Magnetfeld wie in Abbildung 2.32. Danach werden

die gleichen Widerstände im ‘negativen’ (Index n) Magnetfeld, also mit umgekehrter Polarität gemessen und zur Hall-Spannung gemittelt.

$$U_{AC} = U_{AC,p} - U_{AC,n}$$

$$U_{CA} = U_{CA,p} - U_{CA,n}$$

$$U_{BD} = U_{BD,p} - U_{BD,n}$$

$$U_{DB} = U_{DB,p} - U_{DB,n}$$

$$U_H = \frac{U_{AC} + U_{CA} + U_{BD} + U_{DB}}{8} \quad (2.145)$$

Nach Gleichung 2.143 kann daraus die Ladungsträgerkonzentration für einen Leiter mit einer Sorte Ladungsträger bestimmt werden. Des Weiteren ist die Ladungsträgermobilität antiproportional zum Produkt des spezifischen Widerstands und der Ladungsträgerkonzentration.

$$\mu = \frac{1}{q \cdot \eta \cdot \rho_{el.}} \quad (2.146)$$

Verwendet wurde eine Hall-Sonde IPM-HT-Hall 900K (Eigenbau, Fraunhofer IPM, Freiburg, Messungen an der Universität Mainz, Arbeitsgruppe Prof. Dr. Felser, Abb. 2.33). Aufgebaut ist die Sonde aus der Probenkammer, dem Messsystem mit Heizelement und einer Steuereinheit. Zur Steuerung werden ein Heizungsregler, eine Kontrolleinheit für den Elektromagneten und ein komplexes Messsystem zur Bestimmung des elektrischen Widerstands der Probe verwendet. Direkt mit dem Probenhalter verbunden sind eine Vakuumpumpe und ein Schutzgassystem. Weiterhin kommt ein Faraday-Käfig zur Abschirmung des Magnetfeldes zum Einsatz. Die Kontaktierung der Probe erfolgt über vier Elektroden, die jeweils über ein Federsystem auf die Oberfläche gedrückt werden. Der Probenhalter wird direkt über eine Widerstandsheizung temperiert. Kurz vor dem Einbau wurden die Presslinge mit feinkörnigem Schleifpapier bearbeitet.

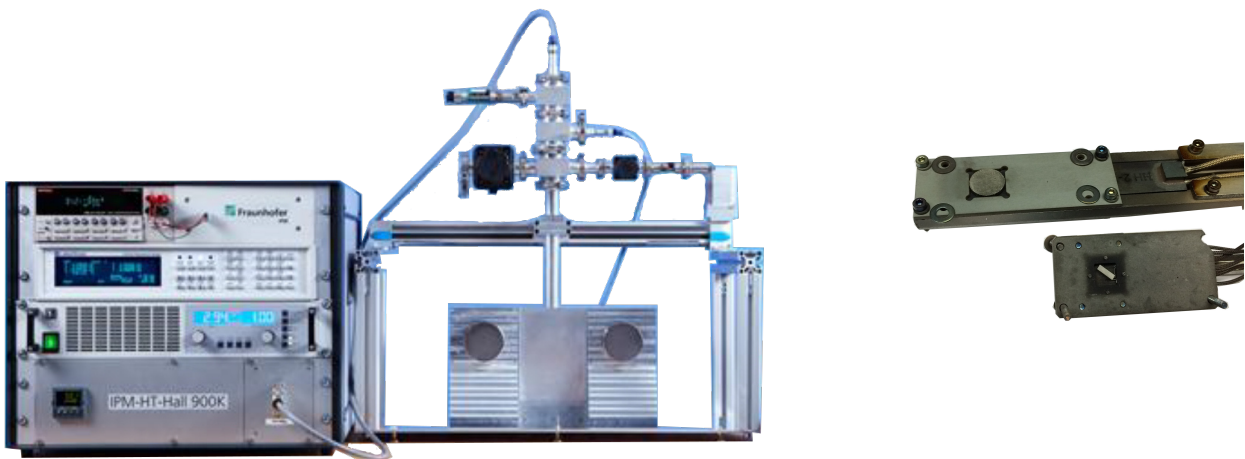


Abb. 2.33.: Hall-Sonde IPS-HT-Hall 900K [111].

Nach Überführung in die Kammer wurde umgehend evakuiert und mit Argon gespült. Nach dreimaliger Wiederholung wurde eine Messung zum Test der Kontaktierung bei Raumtemperatur durchgeführt. Manche Proben korrodierten während der Messung stark, was auf das Eindringen von Luft zurückzuführen war.

Die Messung wurde dann abgebrochen, weshalb die Maximaltemperaturen im Bereich von 200 - 450 °C variierten.

### 2.3.5 Spezifische Wärmekapazität mit dynamischer Differenzkalorimetrie

Eine Methode zur Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität von Festkörpern in Abhängigkeit von der Temperatur stellt die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) dar [112]. Die Wärmekapazität ist definiert als Quotient der einem System hinzugefügten oder entfernten Wärmemenge und der dadurch hervorgerufenen Temperaturänderung und ist eine extensive Zustandsgröße. Normiert auf die Masse erhält man die spezifische Wärmekapazität, normiert auf die Stoffmenge die molare Wärmekapazität als intensive Zustandsgrößen.

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \quad (2.147)$$

$$c = \frac{C}{m} \quad (2.148)$$

$$c_{\text{mol}} = \frac{C}{n} \quad (2.149)$$

mit

$C$  Wärmekapazität / J/K

$c$  spezifische Wärmekapazität / J/g·K

$c_{\text{mol}}$  molare Wärmekapazität / J/mol·K

Die gemessene Wärmekapazität ist abhängig vom System. Ändert sich das Volumen des Systems bei Zuführung von Wärme nicht, berechnet sich die Wärmekapazität aus der Änderung der inneren Energie mit der Temperatur (Index  $V$ ).

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (2.150)$$

Ist der Umgebungsdruck konstant, hängt die Wärmekapazität von der Änderung der freien Enthalpie mit der Temperatur ab (Index  $p$ ).

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (2.151)$$

Zugeführte Wärme wird im Festkörper aufgenommen und nach dem Debye-Modell in Form von Phonenschwingungen gespeichert. Jedes Atom kann als harmonischer Oszillator angenähert werden. Somit hat es sechs Freiheitsgrade in den drei Raumrichtungen. Das Äquipartitionstheorem besagt, dass im thermischen Gleichgewicht jeder Freiheitsgrad die gleiche mittlere Energie besitzt. Das Produkt der mittleren Energie und der Anzahl der Atome  $N$  im Festkörper und den Freiheitsgraden des harmonischen Oszillators stellt die Gesamtenergie dar. Die Änderung der Gesamtenergie mit der Temperatur liefert wiederum die Wärmekapazität.

$$\delta Q = \varepsilon = \frac{6 \cdot N}{2} \cdot k_B \cdot T \quad (2.152)$$

Bei Temperaturen oberhalb der Debye-Temperatur kann die Wärmekapazität durch folgenden Ausdruck genähert werden.

$$C = 3 \cdot N \cdot k_B = 3 \cdot \frac{N}{N_A} \cdot R \quad (2.153)$$

Kombiniert mit Gleichung 2.149 entspricht das genau dem Dulong-Petit'schen Gesetz.

$$c_{\text{mol}} = 3 \cdot R \quad (2.154)$$

Zur Bestimmung der Enthalpieänderung eines Systems kam ein Wärmestrom-Kalorimeter (Abb. 2.34) zum Einsatz. Ein Tiegel mit Probe wird zusammen mit einem Referenztiegel in einem Ofen erhitzt. Die Tiegel sind auf einem Träger fixiert, der eine hohe Wärmeleitung hat und als Wärmebrücke dient. In direktem Kontakt mit dem Tiegelboden ist jeweils ein Thermoelement angebracht. Unterhalb der Wärmebrücke befindet sich ein Hitzeschild, das auch die Konvektion im Inneren der Kammer reduziert. Unter Schutzgasatmosphäre wird der Ofen mit einer definierten Heizrate erwärmt und die Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  gemessen.

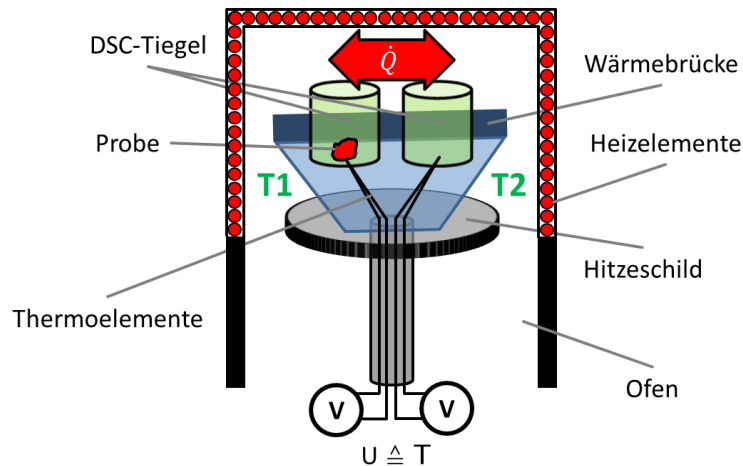


Abb. 2.34.: Schematischer Aufbau der Messanordnung eines Wärmestrom-Kalorimeters.

Der Wärmestrom  $\dot{Q}$  zwischen Referenz und Probe ist proportional zur Temperaturdifferenz  $\Delta T$ . Das Integral zwischen der realen Temperaturdifferenzkurve und der Basislinie über die Zeit liefert die Wärmemenge eines beobachteten Effekts wie einer Phasenumwandlung oder chemischen Reaktion. Des Weiteren spiegeln die Absolutwerte der Basislinie das Produkt aus spezifischer Wärmekapazität und Masse der Probe wider.

$$Q = c_p \cdot m \cdot \Delta T \quad (2.155)$$

$$\frac{dQ}{dt} = \dot{Q} = c_p \cdot m \cdot \beta_s \quad (2.156)$$

mit

$\beta_s$  Aufheizrate /  $^{\circ}\text{K}/\text{min}$

$\dot{Q}$  Wärmestrom / W

Der Wärmestrom hängt nach Gleichung 2.156 von der Aufheizrate ab, die meist konstant ist. Die gemessenen Temperaturen, bei denen Effekte (z.B. Phasenumwandlungen) detektiert werden, hängen von der Heizrate ab. Bestimmt wird  $\dot{Q}$  nach dem Fourier'schen Gesetz. Wärmeströme treten zum einen wegen Probeneffekten und zum anderen wegen der Messanordnung auf. Geräteeffekte und unterschiedliche Tiegelmassen können durch eine Blindmessung bestimmt werden. Die Basislinie wird dann vom gemessenen Wärmestrom subtrahiert. Wird noch um die latenten Effekte der Probe korrigiert, erhält man den sensiblen Wärmestrom  $\dot{Q}_{\text{sens}}$  der Probe.

$$\dot{Q}_{\text{sens}} = \dot{Q}_{\text{gemessen}} - \dot{Q}_{\text{blind}} - \dot{Q}_{\text{latent}} \quad (2.157)$$

Somit kann mit einer Direktmethode nach Gleichung 2.156 direkt die Wärmekapazität der Probe bestimmt werden, wenn keine latenten Wärmeströme auftreten. Die Direktmethode ist fehleranfällig und wird in der Praxis nicht durchgeführt. Stattdessen wird eine zusätzliche Messung mit einem geeigneten Referenzmaterial durchgeführt. Zwischen Blind- und Probenmessung werden die Wärmeströme einer definierten Menge des Referenzmaterials, dessen Wärmekapazität hinreichend bekannt ist, gemessen. Die Wärmekapazität der Probe berechnet sich dann aus den Wärmeströmen der drei Messungen.

$$c_p = \frac{\dot{Q}_{\text{gemessen}} - \dot{Q}_{\text{blind}}}{\dot{Q}_{\text{Referenz}} - \dot{Q}_{\text{blind}}} \cdot \frac{m_{\text{Referenz}}}{m} \cdot c_{p,\text{Referenz}} \quad (2.158)$$

Einige Verbindungen wurden mittels DSC untersucht. Zum Einsatz kam eine Anlage des Typs DSC 404 F1 Pegasus (NETZSCH GmbH & Co. Holding KG, Selb, Abb. 2.35) in Verbindung mit der Software Proteus. Die Haupteinheit ist aus Ofenkammer (max. 1600 °C) und DSC-Probenhalter aufgebaut. Zur



Abb. 2.35.: a) DSC 404 F1 Pegasus (NETZSCH GmbH & Co. Holding KG, Selb); b) DSC-Probenhalter; c) Schematischer Aufbau [113].

Bestimmung der Wärmekapazität wurde im ersten Schritt ein leerer Tiegel mit einer konstanten Heizrate von 10 oder 20 K/min gemessen. Im zweiten Schritt wurde der zuvor verwendete Tiegel mit einem Standardmaterial befüllt und erneut vermessen.  $\alpha$ -Aluminiumoxid bietet über den betrachteten Temperaturbereich



eine konstant steigende Wärmekapazität und unterliegt keiner Phasenumwandlung. Die DSC ist eine sehr empfindliche Methode und man kann sehr kleine Effekte wie beispielsweise die Verringerung der freien Energie der Oberfläche durch das Sintern von Pulvern detektieren. Daher empfiehlt es sich, Bruchstücke gesinterter Formkörper für die Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität zu verwenden. Die erhaltenen Werte wurden mit denen nach dem Dulong-Petit-Gesetz kalkulierten und den mittels Laserflash-Methode gemessenen verglichen.

### 2.3.6 Dichtebestimmung mit Gaspyknometrie

Die Dichte von Festkörpern lässt sich auf mehrere Weisen bestimmen. Die schnellste aber auch fehlerbehaftete Methode ist die Bestimmung der Quotienten aus den Massen und Volumina der gesinterten Formkörper. Sowohl die innere als auch die äußere Porosität werden einbezogen. Die geometrische Dichte lässt sich aber nicht an pulverförmigen Materialien bestimmen. Eine Alternative ist die Gaspyknometrie, die sowohl auf Pulver als auch auf Formkörper anwendbar ist. Ist die Kristallstruktur der zu untersuchenden Verbindung bekannt, kann die röntgenographische Dichte berechnet werden.

Nach dem archimedischen Prinzip wird das Volumen bestimmt, indem man sich die Auftriebskraft einer verdichteten Probe in einem Medium zu Nutze macht. Man taucht die Probe in eine Sperrflüssigkeit bekannter Dichte ein und bestimmt die Massenänderung. Der Quotient aus Massendifferenz und Dichte der Sperrflüssigkeit entspricht dem Volumen der Probe. Der Quotient der vorab bestimmten Masse und des Volumens liefert die Dichte. Nur die äußere Porosität der Probe wird berücksichtigt, da die Sperrflüssigkeit in die inneren Poren nicht eindringen kann.

Da die Auftriebskraft in einem Gas gering und damit die Massenänderung klein ist, wird bei der Gaspyknometrie stattdessen das Volumen anhand der Druckänderung berechnet. Dazu muss das verwendete Gas annähernd dem idealen Gasgesetz folgen. Typischerweise werden Edelgase verwendet. Der Messaufbau eines Gaspyknometers ist schematisch in Abbildung 2.36 dargestellt. Die Gaszuleitung, die Probenkammer, die

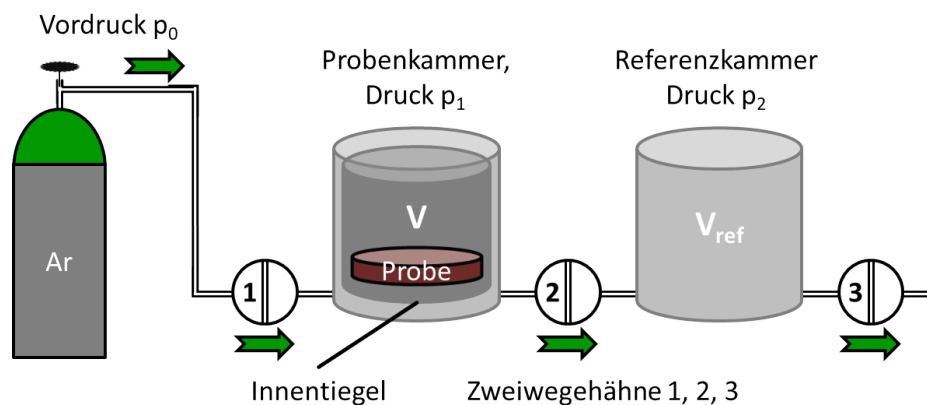


Abb. 2.36.: Schematischer Messaufbau eines Gaspyknometers.

Referenzkammer und der Gasauslass sind über Absperrventile in Form von Zweiwegehähnen miteinander verbunden. Wird das erste Ventil geöffnet, strömt Gas mit dem Vordruck  $p_0$  in die Probenkammer, bis dort der vordefinierte Druck  $p_1$  erreicht ist und sich das Ventil wieder schließt. Nachdem Druck und Temperatur konstant und das System im Gleichgewicht ist, wird das Ventil 2 geöffnet und das Gas relaxiert in die Referenzkammer. Nachdem das System sich erneut keine Druckänderung mehr aufweist, wird der Druck  $p_2$



bestimmt. Sind das Volumen der Referenzkammer und das Leervolumen der Probenkammer samt Innentiegel bekannt, kann das Volumen der bestückten Probenkammer und somit der Probe berechnet werden. Das Leervolumen der Probenkammer mit Innentiegel wird mit einer Referenz bekannten Volumens vor der eigentlichen Messung kalibriert.

$$V_{\text{Probe}} = V_{\text{Leervolumen}} - V_{\text{Referenzkammer}} \cdot \frac{p_2}{p_1 - p_2} \quad (2.159)$$

Die Dichten der durch FAST gefertigten Formkörper wurden zunächst geometrisch bestimmt. Dazu wurde der Durchmesser und die Höhe bei Raumtemperatur gemessen und der zylindrische Pressling gewogen. Nach der Messung der thermoelektrischen Eigenschaften wurden die Dichten mit einem Gaspyknometer AccuPyc II 1340 (Abb. 2.37, Firma Micromeritics GmbH, Aachen) ermittelt. Dazu wurde ein Probenbehälter mit einem Innenvolumen von  $1 \text{ cm}^3$  verwendet und unter Helium als Inertgas gemessen. Auch hier galt,



Abb. 2.37.: Gaspyknometer AccuPyc II 1340 (Firma Micromeritics GmbH) [114].

dass der Einbau der Probe in die Kammer rasch erfolgen musste, um Korrosion möglichst zu vermeiden. Nach zehnfachem Spülen der Kammer wurde in zehn Zyklen das verdrängte Volumen gemessen und in Kombination mit der vorher bestimmten Masse die mittlere Dichte des Formkörpers berechnet. Zuletzt wurde der ermittelte Wert mit den geometrischen und den kristallographischen Dichten verglichen. Für die Berechnung der Wärmeleitfähigkeiten wurden die pyknometrisch bestimmten Dichten verwendet, was aber die Temperaturabhängigkeit von  $\rho$  vernachlässigt.

### 2.3.7 Bestimmung der thermischen Diffusivität mit der Laserflash-Methode

Die Wärmeleitungsgleichung 2.109 beinhaltet die thermische Diffusivität  $a$ . Sie ist die Proportionalitätskonstante zwischen der zeitlichen Änderung der Temperatur und deren Divergenz des Ortsgradienten. Will man nun  $a$  bestimmen, wird eine definierte Energiemenge hinzugefügt und der Temperaturverlauf innerhalb der Probe aufgezeichnet. Die erhaltene Kurve wird durch eine Lösung der Differentialgleichung approximiert. Bei der Laserflash-Methode (Abbildung 2.38) wird in die vordere Stirnfläche der zylindrischen Formkörper ein Laserpuls im Infrarot-Bereich eingekoppelt. Der Formkörper sendet wiederum elektromagnetische Strahlung aus, dessen Intensität und spektrale Verteilung abhängig von der Temperatur des Strahlers ist. Diese wird durch eine optische Linse fokussiert und vom Infrarotdetektor aufgenommen. Das erhaltene Signal ist direkt proportional zur Temperatur beziehungsweise zur Änderung der Temperatur als Resultat des eingekoppelten Laserpulses. Der örtliche Temperaturverlauf in der Probe bei drei Zeitpunkten und

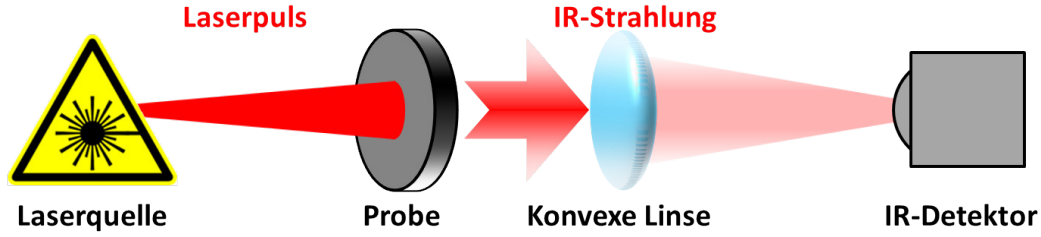


Abb. 2.38.: Schematische Messanordnung der Laserflash-Methode.

das am Infrarotdetektor gemessene, zeitlich aufgelöste Signal sind in Abbildung 2.39 dargestellt. Die Absorption der elektromagnetischen Strahlung auf der Vorderseite der Probe ( $x = 0$ ) führt zu einem lokalen Temperaturanstieg. In Abhängigkeit von der thermischen Diffusivität wird nun thermische Energie von der Vorderseite zur Rückseite ( $x = d$  - Dicke der Probe) mit steigendem  $t$  transportiert. Während bei  $t \geq 0$  nur ein Temperaturanstieg nahe der Vorderseite zu beobachten ist, ist bei  $t > 0$  auch ein Temperaturanstieg an der Stelle  $x = d$  vorhanden. Im adiabatischen Fall läuft die Probe in ein thermisches Gleichgewicht ( $t \gg 0$ ). Das vom Detektor aufgenommene Signal ist dann zeitlich aufgelöst. Die gemessene Spannung wird in eine

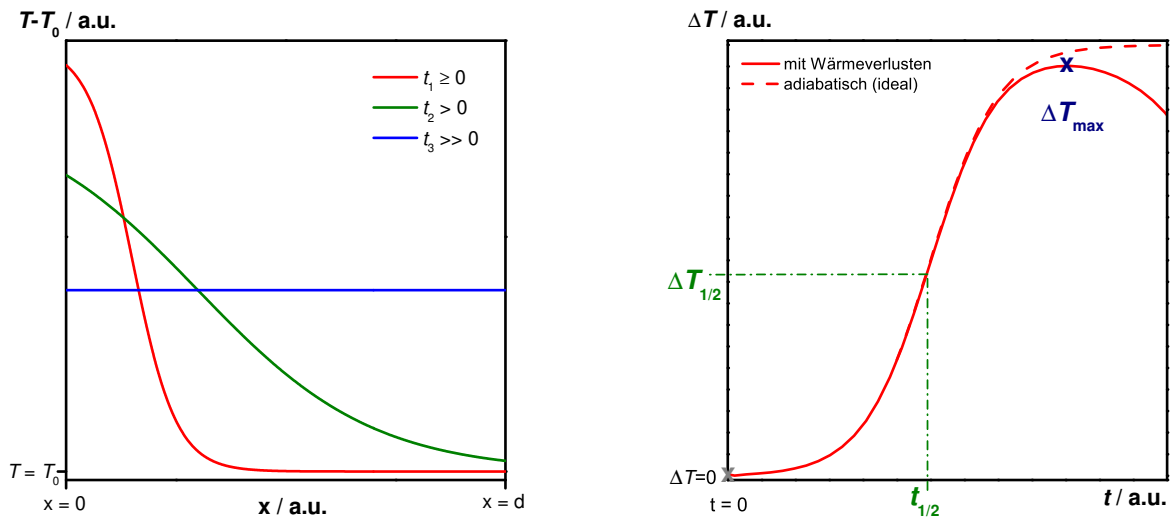


Abb. 2.39.: Temperaturverlauf nach der Laserpulseinkopplung; links: Verteilung in der Probe zu unterschiedlichen Zeiten; rechts: detektiertes Signal in Abhängigkeit der Zeit.

Temperaturdifferenz umgerechnet. Mit  $t$  steigt die Temperatur bis  $\Delta T_{\max}$  an. Werden keine Wärmeverluste berücksichtigt (adiabatisches Modell), bleibt die Temperaturdifferenz konstant. Im realen Experiment sinkt die Temperaturdifferenz nach Erreichen der Maximaltemperatur, weshalb  $\Delta T_{\max}$  auch geringer ist als im adiabatischen Modell.

Die erste Näherung der Differentialgleichung zur Bestimmung der thermischen Diffusivität mit der Laserflash-Methode wurde von Parker et al 1961 veröffentlicht [115]. Danach ist  $a$  im adiabatischen Fall proportional abhängig vom Quadrat der Dicke der Probe und antiproportional von der Zeit  $t_{1/2}$ , nach der der Temperaturanstieg die Hälfte der maximalen Temperaturdifferenz beträgt.

$$a = 0,138785 \cdot \frac{d^2}{t_{1/2}} \quad (2.160)$$

mit

$d$  Dicke der Probe / mm

Alternativ können auch thermischen Diffusivitäten mit den jeweiligen Zeiten berechnet, bei denen der Temperaturanstieg 10 % und 90 % der maximalen Temperaturdifferenz beträgt, und  $a$  gemittelt werden. Beträgt die Dauer des Laserpulses weniger als das 50-fache von  $t_{1/2}$ , ist der Einfluss von Dauer und Form des Pulses auf  $a$  nicht mehr vernachlässigbar. Eine Erweiterung des Modells von Parker et al. ist notwendig [116–118], da ein Temperaturanstieg bereits während der Belichtung verzeichnet wird. Das Modell von Azumi und Takahashi liefert bei beliebigen Pulsdauern und -formen zuverlässige Ergebnisse für die thermische Diffusivität [119]. Auftretende Wärmeverluste werden mit anderen Näherungen der Differentialgleichung beschrieben [116, 118, 120–124]. Auch eine Näherung, die sowohl endliche Pulsdauern und Wärmeverluste beschreiben kann, ist in der Literatur bekannt und wurde für die Untersuchungen eingesetzt [125, 126].

Die spezifische Wärmekapazität lässt sich mit der Laserflash-Methode bestimmen. Die Energie des Laserpulses kann exakt eingestellt werden. Somit kann nach Gleichung 2.156 die Wärmekapazität bestimmt werden. Da jedoch nur ein Teil der elektromagnetischen Welle unbekannter Energie von der Probe absorbiert und in Wärme umgewandelt wird, ist ein Vergleich mit einer Referenz mit bekannter Wärmekapazität möglich. Ähnlich wie bei der Wärmestrom-DSC wird ein Standard mit bekannter Wärmekapazität gemessen und in Gleichung 2.161 eingesetzt, um die Wärmekapazität des unbekannten Materials bestimmen zu können.

$$c_p = c_{p,\text{Referenz}} \cdot \frac{\Delta T_{\text{Referenz}}}{\Delta T_{\text{Probe}}} \cdot \frac{m_{\text{Referenz}}}{m_{\text{Probe}}} \quad (2.161)$$

Gleichung 2.161 resultiert aus dem Vergleich der eingebrachten Energiemenge  $Q$ . Daher liefert die Referenz-Methode nur zuverlässige Ergebnisse für die Wärmekapazität, wenn die eingekoppelte Energie der elektromagnetischen Welle ähnlich ist. Eine Beschichtung der Probe und der Referenz mit dem gleichen Absorbermaterial hat sich bewährt.

Die Wärmeleitfähigkeiten  $\kappa$  lassen sich temperaturabhängig aus dem Produkt der thermischen Diffusivitäten  $a$ , der Dichten  $\rho$  und der spezifischen Wärmekapazitäten  $c_p$  bestimmen. Die spezifischen Wärmekapazitäten  $c_p$  und die thermischen Diffusivitäten  $a$  der Verbindungen wurden simultan mit einem Laserflash LFA-1000 (LINSEIS Messgeräte GmbH, Selb) bestimmt. Das Laserflash-Gerät besteht aus Ofenkammer (max. 1600 °C, 10 K/min Heizrate) mit Probenwechsler aus Siliciumcarbid und Stickstoff-gekühltem Detektor. Weiterhin wurden eine Turbomolekular-Vakuumpumpe und ein Laser der Klasse 4 (AlphaLaser AL-100 Le, Nd: YAG, 1064 nm) verwendet (Abbildung 2.40). Der Probenwechsler kann mit sechs zylindrischen Formkörpern (10 mm oder 12,7 mm Probenhalter) bestückt werden. Der kryogen gekühlte Infrarotdetektor misst die Photoemission der Probe, die durch den Laserpuls von 25 J eine zeitabhängige Temperaturänderung erfährt. Die Messung wurde gegen eine zertifizierte Referenzproben durchgeführt und die Auswertung erfolgte mit der LINSEIS Thermoanalyse Software. Nach der Untersuchung der Dichten der Presslinge wurden diese erneut oberflächlich poliert und umgehend mit Graphitlack (CRC Kontakt Chemie GRAPHIT 33) vollständig bedeckt. Der hohe Emissionsfaktor von Graphit erhöht die Empfindlichkeit der Messung und liefert daher deutlich bessere und reproduzierbarere Ergebnisse. Nach Bestimmung der Masse und Höhe wurden die Formkörper im Probenhalter platziert, diese zusammen mit dem Referenzmaterial in

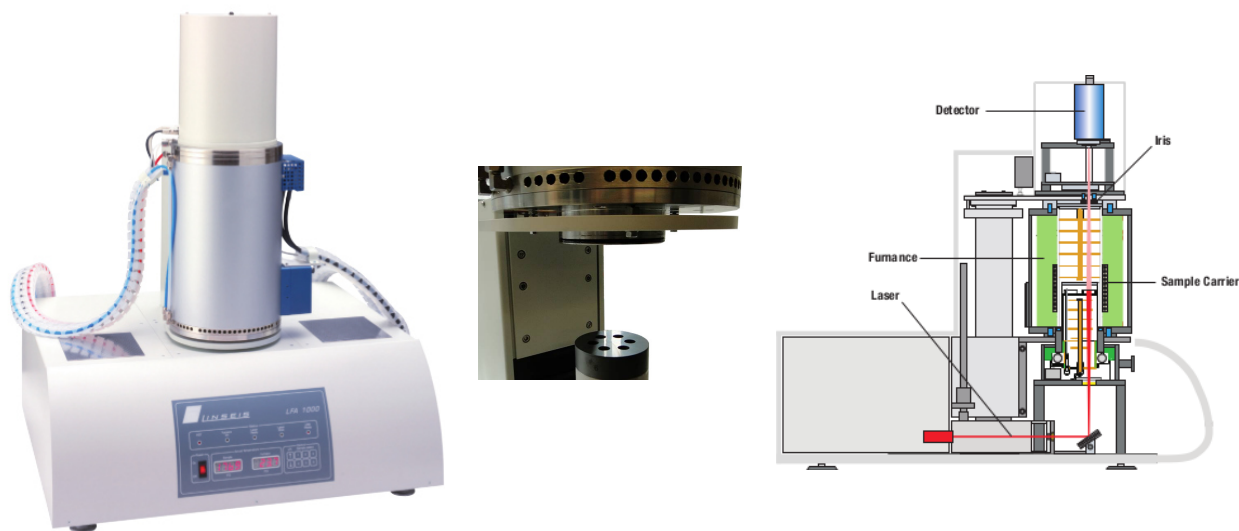


Abb. 2.40.: a) LFA-1000 von LINSEIS Messgeräte GmbH, Selb; b) Probenwechsler für sechs zylindrische Formkörper mit 10 mm Durchmesser; c) Schematischer Aufbau [127].

den Ofen überführt und evakuiert. Es wurden drei Messungen pro Temperatur aufgezeichnet, die Heizrate betrug  $10 \text{ K/min}$  und die Maximaltemperaturen wurden in Abhängigkeit von den Sintertemperaturen der Verbindungen gewählt. Die Bestimmung der spezifischen Wärmekapazitäten wurde mit Vergleichsmaterialien durchgeführt, deren  $c_P$ -Werte für den gesamten Temperaturbereich bekannt sind. Zur Auswahl standen neben zertifiziertem isotropem Graphit (AIST) auch Pyroceram, das ebenfalls mit Graphitlack zur Signalverbesserung besprüht wurde. Abhängig vom Referenzmaterial unterschieden sich die bestimmten Wärmekapazitäten stark voneinander, weswegen  $c_P$ -Werte mehrerer Proben zusätzlich mittels DSC gemessen und verglichen wurde. Kam Pyroceram als Referenzmaterial zum Einsatz, wichen die Ergebnisse nur geringfügig ab.

### 2.3.8 Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie

An einigen Proben wurden topographische Untersuchungen in Kombination mit der Bestimmung der Zusammensetzung durchgeführt. Ein Rasterelektronenmikroskop des Typs JSM 6400 (Firma Jeol Germany GmbH, Freising) kam in Verbindung mit einem energiedispersiven Spektrometer (EDS) mit einem Apollo X Silicon Drift Detektor (Firma EDAX Business Unit, AMETEK GmbH, Weiterstadt, Abb. 2.41) zum Einsatz. Die Haupteinheit besteht aus einer Elektronenquelle, der Elektronenoptik, der evakuierbaren Kammer mit Probenhalter und den Detektoren. Die Oberfläche der Probe spielt bei der Untersuchung eine entscheidende Rolle. Daher wurde die zu betrachtende Stelle der Presslinge mit einem sehr feinkörnigen Diamantschleifpapier im Handschuhkasten poliert. Die Proben wurden auf dem Träger mit einem ultrahochvakuumstabilen Wachs fixiert und unter Schutzgas in die Haupteinheit des Rasterelektronenmikroskop überführt. Da die Proben eine gute Leitfähigkeit aufwiesen, war Sputtern zur Vorbereitung unnötig. Nach der Aufnahme der Topographie mittels Sekundärelektronen wurden auch EDS-Messungen vorgenommen. Dabei wurden entweder mehrere Punkte auf der Oberfläche untersucht und die Zusammensetzung bestimmt. Alternativ wurde die gesamte Oberfläche mittels eines Elementmappings charakterisiert.

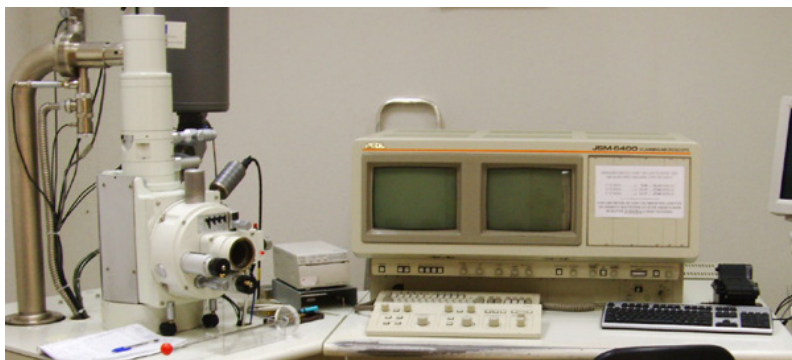


Abb. 2.41.: Rasterelektronenmikroskop JSM 6400 (Jeol Germany GmbH) mit Detektor [128, 129].



---

# Spezieller Teil

---





---

## 3 Spezieller Teil

---

### 3.1 Stand der Literatur - Thermoelektrik

---

#### 3.1.1 Materialien zur thermoelektrischen Energieumwandlung

---

Nach der Entdeckung des thermoelektrischen Effekts durch Thomas Johann Seebeck im Jahr 1821 führte er eine erste qualitative Einordnung auf Basis seiner umfassenden Untersuchungen von Elementen, Legierungen und Mineralien durch [38]. Bestandteil dieser Arbeiten waren bereits Verbindungen wie  $\text{ZnSb}$  und  $\text{CoSb}_3$ , die noch heute zu den besten thermoelektrischen Materialien zählen. Erweitert wurden diese Ergebnisse von Edmond Becquerel [130]. Werner Haken führte die Untersuchungen fort und bestimmte erstmals die Seebeck-Koeffizienten und die elektrischen Leitfähigkeiten weiterer Verbindungen wie  $\text{PbTe}$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  und  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [131]. Als dann Edmund Altenkirch die maximale Effizienz der Energieumwandlung [132], der Kälte- beziehungsweise Wärmeerzeugung [133] beschrieb, war der Grundstein für die Nutzung des thermoelektrischen Effekts gelegt.

Zuerst wurden Telluride für die thermoelektrische Energieumwandlung in Betracht gezogen [134].  $\text{PbTe}$  war das erste in einem Modul verwendete Material und kam bei den frühesten RTGs wie SNAP-3 zum Einsatz. Der maximale Gütewert von dotiertem Bleitellurid sowohl für den p- als auch n-Typ liegt bereits bei ca. 0,6 und konnte durch mechanisches Legieren mit  $\text{SnTe}$  auf 1 bei 400 °C gesteigert werden [135, 136]. Weitere Verbesserungen konnten durch Nanostrukturierung und Bandstrukturengineering erzielt werden. Quantenfilme aus  $\text{PbTe}$  und Eu-dotiertem  $\text{PbTe}$  wurden mit Molekularstrahlepitaxie (MBE) abgeschieden, es resultieren Gütewerte größer 1,2 [137, 138]. Die Co-Dotierung mit Silber und Antimon führte zu einem  $zT$ -Wert von 2,2 bei 530 °C [139, 140], in weiteren Untersuchungen mit variierenden Zusammensetzungen von  $\text{Ag}_x\text{Pb}_m\text{SbTe}_2 + \text{m}$  (LAST) konnten die hohen Gütewerte allerdings nicht reproduziert werden [141]. Die Substitution von Blei mit Zinn wurde ebenfalls untersucht und das resultierende p-Typ- $\text{Ag}(\text{Pb}_{1-y}\text{Sn}_y)_m\text{SbTe}_2$  (LASTT) weist einen Gütewert von 1,45 bei 350 °C auf [142]. Die Co-Dotierung mit Natrium und Antimon resultierte in Gütewerten der gleichen Größenordnung.  $\text{Na}_{1-x}\text{Pb}_m\text{Sb}_y\text{Te}_{m+2}$  weist einen  $zT$ -Wert von 1,6 auf [143], das mit Thallium dotierte  $\text{PbTe}$  ebenfalls [29]. Durch Kombination einer optimierten Bandstruktur mit Nanostrukturierung samt Inklusionen konnte der im Jahr 2004 veröffentlichte Wert von LAST [139, 140] von  $zT = 2,2$  reproduziert werden [26]. Ein weiterer interessanter Halbleiter ist  $\text{AgSbTe}_2$ , das einen Gütewert von 1,6 bei 430 °C aufweist [144, 145]. In Abhängigkeit von  $x$  in einer Mischung von  $(\text{AgSbTe}_2)_{1-x}(\text{GeTe})_x$  weist das resultierende, nanostrukturierte p-Typ-Material (TAGS) einen  $zT$ -Wert von 1,7 bei 430 °C auf [146]. Sowohl  $\text{PbTe}$  als auch seine Derivate zeigen im mittleren Temperaturbereich hohe Gütewerte. Für den Niedertemperaturbereich beziehungsweise für TECs ist ein weiteres Tellurid geeignet. Der topologische Isolator  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  hat einen  $zT$ -Wert von 0,6 bei Raumtemperatur [147]. Erste Untersuchungen an mit Halogeniden dotierten Proben der Mischkristalle  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-x}(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_x$  ergaben keine Verbesserungen [148]. Über das Existenzgebiet von  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  hinaus wurden weitere Proben mit einem Tellurgehalt von 51,5 - 70,5 % synthetisiert und die thermoelektrischen Eigenschaften charakterisiert [149]. Unterhalb 60 % sind die Vertreter p-Typ-Halbleiter mit positiven, oberhalb davon n-Typ-Halbleiter mit negativen Seebeck-Koeffizienten. Des Weiteren wurden auch Mischkristalle im System  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-x}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_x$  untersucht, die Gütewerte um 1 aufwiesen [150, 151]. Erneut konnten die thermoelektrischen Gütewerte durch das Konzept der Nanostrukturierung [23, 152] verbessert werden. Durch Schmelzschleudern erstarrte

---

Pulver wurden mit FAST verdichtet, wobei durch geeignete Parameter die Mikrostruktur oder Porosität aufrechterhalten wurde. Der Gütewert beträgt bis zu 1,6 bei 40 °C [153, 154]. Eine Nutzung der Telluride in Europa ist aufgrund des Preises von Tellur, der Giftigkeit von Blei (vergleiche REACH), der hohen Dichte und der geringen Verfügbarkeit von Tellur nur bedingt angedacht.

Erst kürzlich sind die thermoelektrischen Eigenschaften von Übergangsmetallseleniden untersucht worden. Sie zeigten die besten Gütewerte aller bisher bekannten Materialien [155]. Der feste Ionenleiter Cu<sub>2</sub>Se, der bei 131 °C eine polymorphe Phasenumwandlung durchläuft, hat bereits undotiert einen Gütewert von 1,6 bei 730 °C [156–159]. Durch Dotierung mit Iod konnte ein  $zT$ -Wert von 2,3 am Phasenübergang beobachtet werden [160]. Der bisher höchste Gütewert eines Volumenmaterials von 2,62 bei 756 °C konnte durch Dotierung mit Aluminium erreicht werden [161]. Auch das zugehörige Sulfid Cu<sub>2</sub>S hat einen hohen  $zT$ -Wert von 1,7 [162]. Der zweite Vertreter SnSe weist bereits undotiert einen Gütewert von 2,6 bei 650 °C entlang der  $b$ -Achse auf, wobei die physikalischen Eigenschaften am Einkristall bestimmt wurden [163, 164].

Eine weitere Verbindung ist im Kontext thermoelektrischer Energiegewinnung wichtig. Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> ist ein Vertreter, der wegen seines hohen Schmelzpunktes bei Hochtemperaturanwendungen ab 700 °C zum Einsatz kommt (RTGs der Raumsonden Voyager 1, Voyager 2 oder New Horizons) [165]. Die niedrige Dichte, hohe Festigkeit, Schock-/Vibrationsresistenz und die geringe Wärmeausdehnung sind weitere, insbesondere für den Einsatz in der Raumfahrt prädestinierende Eigenschaften. In Abhängigkeit vom Substitutionsgrad  $x$  kann die Wärmeleitfähigkeit im Vergleich zu den Elementen um mehr als das Fünffache gesenkt werden. Die niedrigste Wärmeleitfähigkeit wurde bei einer Zusammensetzung von Si<sub>0,7</sub>Ge<sub>0,3</sub> erreicht [166]. Durch Dotierung können die elektrischen Eigenschaften eingestellt und beide Leitungstypen erhalten werden. Der mit Bor dotierte p-Typ-Halbleiter mit einer Zusammensetzung von Si<sub>0,85</sub>Ge<sub>0,15</sub> weist einen Gütewert von 0,8 bei 930 °C auf. Der n-Typ-Halbleiter gleicher Zusammensetzung, der anstelle von Bor mit Phosphor dotiert wurde, hat einen höheren  $zT$ -Wert von 1,0 bei 930 °C [167]. Das Co-Dotieren mit GaP führte bei einer Zusammensetzung von Si<sub>0,8</sub>Ge<sub>0,2</sub> zu einer Verbesserung des Gütewerts auf 1,2 [168], die auf der Erhöhung des Powerfaktors  $\alpha^2 \times \sigma$  beruht. Mischkristalle mit geringerem Anteil an Germanium ( $x \leq 0,1$ ) sind ebenfalls untersucht worden und wiesen geringere Gütewerte von 0,9 für die n-Typ- und 0,6 für die p-Typ-Verbindungen auf [169], sind dafür aber wegen des hohen Preises von Germanium deutlich günstiger und leichter. Weitere Verbesserungen brachte die Nanostrukturierung von Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>. Ein Nano-Komposit aus Si<sub>0,7</sub>Ge<sub>0,3</sub>-Inklusionen in einer Si<sub>0,95</sub>Ge<sub>0,05</sub>-Matrix zeigte einen Gütewert von 1,3 [170]. Den bisher höchsten bekannten Gütewert weist durch Hochenergie-Kugelmahlen nanostrukturierte und anschließend mit FAST verdichtete Si<sub>0,8</sub>Ge<sub>0,2</sub> auf. Der  $zT$ -Wert beträgt 1,5 bei 900 °C. Eine weitere Legierung mit guten thermoelektrischen Eigenschaften ist Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>.

Bor und seine Verbindungen stellen eine weitere Klasse von Verbindungen mit interessanten thermoelektrischen Eigenschaften dar. Sie weisen eine hohe thermische und chemische Beständigkeit, hohe Schmelzpunkte und geringe Dichten auf. Bereits die als  $\beta$ -rhomboedrisches Bor bezeichnete Modifikation des Elements hat einen maximalen Gütewert von 0,5 bei 1180 °C [171, 172]. Der Seebeck-Koeffizient ist positiv und beträgt im Maximum +600  $\mu\text{V/K}$  bei 230 °C.  $\beta$ -B ist ein p-Typ-Leiter. Auch  $\alpha$ -AlB<sub>12</sub>, ein Vertreter der borreichen Boride, hat vergleichbare geringe Wärmeleitfähigkeiten und hohe, positive Seebeck-Koeffizienten [173]. Wegen der besseren elektrischen Leitfähigkeiten ist auch der thermoelektrische Gütewert von  $\alpha$ -AlB<sub>12</sub> höher ( $zT = 1,1$  bei 1480 °C). Ein weiteres borreiches Borid, B<sub>14</sub>Si, eignet sich ebenfalls zur thermoelektrischen Energieerzeugung. Bei 1250 °C weist die p-Typ-Verbindung einen Gütewert von 1,25 auf [174],

wobei das Maximum in den publizierten Messungen noch nicht erreicht wurde. Die Extrapolation ergab einen  $zT$ -Wert von 7,5 bei 1750 °C unter Berücksichtigung einer konstanten Wärmeleitfähigkeit von 0,2 W/mK. Seltenerd- und Erdalkalimetallhexaboride sind hingegen Verbindungen mit n-Typ-Leitung, haben aber nur geringe Gütewerte [175, 176]. Eine Ausnahme stellt  $\text{EuB}_6$  dar, das einen  $zT$ -Wert von 0,5 bei 1000 °C aufweist [177]. Borcarbide der Zusammensetzung  $\text{B}_x\text{C}$  sind ebenfalls Verbindungen mit geringen Gütewerten [178, 179].

Die Oxide und Oxometallate bestimmter Übergangsmetalle zeichnen sich durch ihre chemischen Beständigkeit und Temperaturstabilität an Luft aus. Die systematische Suche nach Oxiden mit hohen Powerfaktoren ( $\alpha^2 \times \sigma$ ) führte zur Entdeckung einiger geeigneter Kandidaten [180]. Allen voran haben Vertreter, die  $\text{CoO}_2$ -Schichten enthalten und p-Typ-Leitungsmechanismus aufweisen, Gütewerte über 1 und können zur Energiegewinnung genutzt werden [181, 182]. Einkristalle des Cobaltats  $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  zeigen bei 530 °C  $zT$ -Werte von über 1 [183–185]. Für polykristalline Proben beträgt der Gütewert 0,8 bei 730 °C [186]. Natriumionen befinden sich zwischen den  $\text{CoO}_2$ -Schichten und können deintercaliert werden.  $\text{Na}_{0,8}\text{CoO}_2$  hat sich als die beste Verbindung herausgestellt [187, 188]. Den höchsten Gütewert aller bisher untersuchten Oxide hat das Bismut-dotierte Cobaltat  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ . Der Gütewert, der an einem Einkristall bestimmt wurde, liegt bei 1,2 ( $T = 730$  °C) [189, 190], konnte aber nicht für das polykristalline Material reproduziert werden ( $zT = 0,5$  bei 730 °C, dotiert mit Silber [191]). Die Phase  $\text{Ba}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_9$  weist am Einkristall vergleichbare Eigenschaften auf, der  $zT$ -Wert sinkt aber signifikant auf 0,27 für eine polykristalline Probe [192]. Weitere fehlgeordnete Oxide mit p-Typ-Leitung und geringen Gütewerten unterhalb 0,3 sind  $\text{Bi}_2\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_x$  [193, 194],  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  [195],  $\text{Ca}_5\text{Co}_4\text{O}_{12}$  und  $\text{Ca}_6\text{Co}_5\text{O}_{15}$ , wobei Ca mit Strontiumatomen substituiert wurde oder die Verbindung mit einem Übergangsmetall dotiert wurde [9, 196, 197]. Die n-Typ-Vertreter unter den Oxiden sind generell schlechter für die thermoelektrische Energieumwandlung geeignet, da sie nur moderate Gütewerte aufweisen. Mischoxide aus  $\text{In}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$  [198] oder  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  und  $\text{SnO}_2$  [199] haben jeweils einen Gütewert von maximal 0,3 bei 730 °C [200]. Der Perowskit  $\text{SrTiO}_3$ , dotiert mit Lanthan oder Niob, lieferte einen höheren Gütewert von 0,37 bei 730 °C [201]. Vom Perowskit abgeleitetes  $\text{CaMnO}_3$ , das mit Nb dotiert ist, zeigt einen  $zT$ -Wert von 0,3 bei 800 °C [202]. Die Ruddlesden-Popper-Phase [203]  $\text{SrO}(\text{SrTiO}_3)_n$ , die sich ebenfalls vom Perowskit ableitet, hat bei einer Dotierung von 5 % mit  $\text{Gd}^{3+}$  einen Gütewert von 0,25 [204].

Intermetallische Verbindungen von Silicium werden vor allem wegen der guten Verfügbarkeit der Elemente, dem geringen Preis, der geringen Dichte, der ökologischen Unbedenklichkeit und der sehr guten mechanischen und chemischen Beanspruchbarkeit zum Bau von thermoelektrischen Modulen in Betracht gezogen [205]. Unter den Disiliciden wurden  $\text{CrSi}_2$  und  $\text{FeSi}_2$  identifiziert und bezüglich der thermoelektrischen Eigenschaften charakterisiert. Der Gütewert des p-Typ-Halbleiters  $\text{CrSi}_2$  beträgt 0,25, der  $zT$ -Wert von  $\text{FeSi}_2$  liegt bei 0,2 sowohl für den n- als auch p-Typ-Leiter [206–209]. Wegen der hohen Reproduzierbarkeit der thermoelektrischen Eigenschaften, der thermischen und chemischen Stabilität und des hohen Seebeck-Koeffizienten wurde  $\text{FeSi}_2$  erfolgreich als Referenzmaterial für die Charakterisierung des Seebeck-Koeffizienten zertifiziert [210]. Der  $zT$ -Wert des n-Typ  $\text{CoSi}$  liegt bei maximal 0,2 [211]. Die niedrigen Gütewerte schließen eine Nutzung für die thermoelektrische Energieumwandlung aus. Gleiches gilt für  $\text{Ru}_2\text{Si}_3$ , das einen Gütewert von 0,4 für den n-Typ und 0,3 für den p-Typ aufweist [212, 213], und  $\text{ReSi}_{1,75}$ , das ein p-Typ-Leiter mit  $zT = 0,7$  ist [214, 215]. Zwar weisen beide bessere thermoelektrische Eigenschaften auf, haben aber gleichzeitig auch eine höhere Dichte und vergleichsweise hohe Rohstoffpreise der Übergangsmetalle. Zwei interessante Vertreter aus der Reihe der Silicide sind  $\text{Mg}_2\text{Si}$  und  $\text{MnSi}_{1,73-\delta}$ . Die

Phase  $\text{Mg}_2\text{Si}$  folgt dem Zintl-Formalismus, der in Kapitel 3.1.2 beschrieben wird. Während die p-Typ-Verbindung nur einen geringen GüteWert von 0,2 aufweist [216], hat der n-Typ-Vertreter den höchsten  $zT$ -Wert. Durch Legieren mit  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  oder  $\text{Mg}_2\text{Ge}$  und Dotieren wurden GüteWerte von 1,2 erreicht [217]. Die Verbindung kann durch mechanisches Legieren und anschließendem Konsolidieren mit FAST technisch dargestellt werden [92, 218].  $\text{MnSi}_{1,73-\delta}$ , das auch Higher Manganese Silicide (HMS) bezeichnet wird und zu den Nowotny-”chimney ladder”-Phasen zählt [219–221], ist ein p-Typ-Leiter mit einem GüteWert von 0,7 [222]. Die HMS-Phasen zeichnen sich besonders durch ihre komplexe Kristallstruktur aus, die die Wärmeleitfähigkeit signifikant erniedrigt. Eine technische Darstellung ist ebenso wie für das Magnesiumsilicid möglich [223, 224].

Eine Klasse der intermetallischen Verbindungen stellen die Heusler-Phasen dar. Sie haben die Zusammensetzung  $TM^1 TM_x^2 MG$  ( $TM$  - Übergangsmetall;  $MG$  - Hauptgruppenelement,  $x = 1$  für Halb-Heusler-,  $x = 2$  für Voll-Heusler-Phasen). Die Kristallstruktur setzt sich aus vier sich durchdringenden kubisch-dichtesten Untergittern zusammen. Voll-Heusler-Phasen sind metallisch und daher nicht für die thermoelektrische Energieerzeugung geeignet. Bei den Halb-Heusler-Phasen ist eines der Untergitter vakant. Sie sind im Allgemeinen thermisch und chemisch stabil, haben hohe Schmelzpunkte, sind einfach zu synthetisieren und leicht. Verschiedene Vertreter weisen gute thermoelektrische Eigenschaften auf. Trotz der hohen Powerfaktoren haben sie jedoch wegen der hohen Wärmeleitfähigkeiten nur geringe GüteWerte. Sb-dotiertes  $\text{TiNiSn}$  hat einen  $zT$ -Wert von 0,45 bei 380 °C [225]. Wird Titan mit Zirkonium und Hafnium substituiert, kann der GüteWert erheblich gesteigert werden.  $(\text{Zr}_{0,5}\text{Hf}_{0,5})_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$  zeigte einen  $zT$ -Wert von 1,4 bei 530 °C, der aber nicht reproduziert werden konnte [226–228]. Der GüteWert von  $\text{ZrNiSn}$  wurde durch Dotierung um 0,12 gesteigert [229, 230]. Durch Legieren mit Hafnium und Palladium konnte  $zT = 0,7$  bei 530 °C für  $\text{Zr}_{0,5}\text{Hf}_{0,5}\text{Ni}_{0,8}\text{Pd}_{0,2}\text{Sn}_{0,99}\text{Sb}_{0,01}$  erreicht werden [231]. Weitere thermoelektrisch untersuchte Vertreter der Halb-Heusler-Verbindungen sind beispielsweise  $\text{TiNiSb}$  [232] und  $(\text{Zr}, \text{Hf})\text{CoSb}$  [233].

Zwei weitere Klassen der intermetallischen Phasen mit Bedeutung für die Thermoelektrik sind die Clathrate und die Skutterudite, die dem Zintl-Formalismus folgen [33, 234]. Die komplexen Kristallstrukturen der Clathrate werden unterschiedlichen Typen zugeordnet [235], wobei Verbindungen mit dem Clathrat-Typ I die besten thermoelektrischen Eigenschaften zeigen. Binäres Typ I- $\text{Ba}_8\text{Ge}_{43}$  zeigt einen  $zT$ -Wert von 0,057 [236]. Die Verbindung  $\text{Ba}_6\text{Ge}_{25}$  wurde ebenfalls untersucht [237]. Ternäres, polykristallines  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  hat einen GüteWert von 0,7 bei 700 °C [238, 239]. Ein mit dem Czochralski-Verfahren gezüchteter n-Typ-Einkristall wies einen  $zT$ -Wert von 1,35 bei 630 °C auf, was aber nicht reproduziert werden konnte [240, 241]. Für  $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  wurde ein GüteWert von 1,7 bei 800 °C berechnet, was aber experimentell nicht bestätigt werden konnte [242]. Der  $zT$ -Wert für das Silicid  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Si}_{30}$  wurde zu 0,87 bei 600 °C bestimmt [243]. Die Mischkristallreihe  $\text{Ba}_{8-y}\text{Sr}_y\text{Al}_{14}\text{Si}_{32}$  wies einen maximalen GüteWert von 0,3 bei 930 °C für  $x = 1$  auf [244]. Die Dotierung mit Gold wurde sowohl für die Germanide als auch Silicide durchgeführt und führte zu den Verbindungen  $\text{Ba}_8\text{Au}_6(\text{Si}, \text{Ge})_{40}$  [245]. Weitere untersuchte Vertreter der Clathrate sind  $\text{Cs}_8\text{Zn}_4\text{Sn}_{42}$  [246, 247], quaternäre Typ I-Phasen wie  $\text{Eu}_2\text{Ba}_6\text{Al}_8\text{Si}_{36}$  [248] und Typ II-Verbindungen wie  $\text{Cs}_8\text{Na}_{16}\text{Ge}_{136}$  [249]. Wegen der hohen Preise von Germanium und Gallium ist die Nutzung nicht angedacht.

Skutterudite leiten sich vom Mineral der chemischen Zusammensetzung  $\text{CoAs}_3$  ab. Mehrere binäre und ternäre Verbindungen wurden charakterisiert, wobei mit Erdalkali- und Seltenerdmetallatomen gefülltes  $\text{CoSb}_3$  die besten thermoelektrischen Eigenschaften zeigt [250]. Der GüteWert von mit Tellur dotiertem n-Typ-Antimonid liegt bei 0,6 bei 430 °C, für die p-Typ-Verbindungen nur bei 0,3 bei 280 °C [251–254]. Weiterhin wurden  $\text{IrSb}_3$ ,  $\text{RhSb}_3$  und die ternären Mischkristalle  $\text{Ir}_{0,5}\text{Rh}_{0,5}\text{Sb}_3$  und  $\text{Ru}_{0,5}\text{Pd}_{0,5}\text{Sb}_3$  unter-

sucht [255, 256]. Neben den Antimoniden wurden auch bei den Phosphiden und Arseniden der allgemeinen Zusammensetzung  $TMP_n$  ( $TM$  - Übergangsmetall;  $P_n$  - Pnicogene) die thermoelektrischen Eigenschaften bestimmt [257, 258]. Die hohe Mobilität der Ladungsträger führt zu einem hohen Powerfaktor, gleichzeitig weisen die Skutterudite jedoch eine hohe Wärmeleitfähigkeit auf. Kürzlich wurde ein Gütewert von 1,6 bei 500 °C für den Skutterudit  $\text{Co}_{23,4}\text{Sb}_{69,1}\text{Si}_{1,5}\text{Te}_{6,0}$  veröffentlicht, bei dem die Wärmeleitfähigkeit durch mikro- und nanoskalige Porosität reduziert wurde [259]. Die Skutterudite lassen sich in ungefüllte und gefüllte Varianten unterscheiden [260], wobei bei letzteren zusätzlich Metallatome ins Kristallgitter eingebracht wurden und die Lage (0 0 0) besetzen. Die gefüllten Varianten zeichnen sich durch hohe Gütewerte aus, da die Wärmeleitfähigkeit im Vergleich zu den ungefüllten Verbindungen deutlich geringer ist [261] und das die geringere Ladungsträgermobilität kompensiert. Die beiden p-Typ-Verbindungen  $\text{CeFe}_3\text{CoSb}_{12}$  und  $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$  wurden untersucht und haben  $zT$ -Werte von 0,9 und 0,7 bei 570 °C [14]. Die große Lücke, die für die Seltenerdmetallatome im Kristallgitter zur Verfügung steht, ermöglicht die Bewegung der Atome, weshalb die Phononen stärker gestreut werden und die Wärmekapazität verringert wird [27]. Teilgefüllte Skutterudite erreichen Gütewerte über 1. Mit Erdalkalimetallatomen teilgefüllte Skutterudite, in denen Cobalt teilweise durch Nickel substituiert ist, wurden untersucht. Eine systematische Studie zeigte, dass  $\text{Ba}_{0,3}\text{Ni}_{0,05}\text{Co}_{3,95}\text{Sb}_{12}$  einen  $zT$ -Wert von 1,25 bei 630 °C hat [262].  $\text{Ca}_{0,18}\text{Ni}_{0,03}\text{Co}_{3,97}\text{Sb}_{12,4}$  weist einen Gütewert von 1 bei 530 °C [263] auf. Auch mit Seltenerdmetallatomen teilgefüllte Verbindungen sind charakterisiert worden.  $\text{Yb}_{0,19}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  hat einen  $zT$ -Wert von 1 bei 370 °C [264]. Wurde mit Germanium dotiert, konnte für  $\text{Eu}_{0,42}\text{Co}_4\text{Sb}_{11,37}\text{Ge}_{0,5}$  ein Gütewert größer 1 bei 430 °C erzielt werden [265]. Nochmal verbessert wurde der Gütewert durch Teilfüllung mit drei Elementen.  $\text{Yb}_{0,2}\text{Ce}_{0,15}\text{In}_{0,2}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  hat einen  $zT$ -Wert von 1,43 bei 530 °C [266]. Sieht man von den Arseniden ab, sind die Skutterudite ungiftig, leicht und meist günstig. Daher eignen sie sich für die Verwendung in thermoelektrischen Modulen zur Energieumwandlung.

---

### 3.1.2 Zintl-Phasen: von der Entdeckung bis zur thermoelektrischen Energieumwandlung

---

Eine Vielzahl intermetallischer Verbindungen kristallisieren mit typisch salzartigen Kristallstrukturen [267]. Erste Vertreter wurden von Eduard Zintl in Lösungen aus Ammoniak synthetisiert [268, 269]. Verbindungen wie das Natriumthallid wiesen bis dato unbekannte Kristallstrukturen auf [270]. Eine Übersicht zu seinen Arbeiten veröffentlichte Zintl 1939 [271], die von Wilhelm Klemm 1958 fortgeführt wurde [272]. Die Strukturen der Phasen, die aus elektropositiven Alkali-, Erdalkali- oder Seltenerdmetallen und elektronegativen Hauptgruppenelementen bestehen, können auch als Kationen- und Anionenteilgitter beschrieben werden. Die Elemente rechts der Zintl-Linie zwischen der 13. und 14. Hauptgruppe folgen der 8-N-Regel [273] und bilden komplexe Polyanionen. Formal werden Elektronen vom elektropositiven zum elektronegativen Element übertragen [274]. Fritz Laves schlug nach dem Tod von Eduard Zintl in einem Nachruf vor, dass diese salzartigen, intermetallischen Phasen als Zintl-Phasen benannt werden sollten [32]. Vertiefende Übersichten zu intermetallischen Bindungen und dem Zintl-Konzept wurden vielerlei veröffentlicht [275–279].

Zintl-Phasen sind wegen ihrer polaren Bindungsanteile für die thermoelektrische Energieumwandlung interessant, weil diese zu nichtmetallischem Verhalten führen können. Ähnlich wie bei den Skutteruditen können die Kationen um ihre Ruhelage schwingen und die Phononenschwingungen effektiv streuen, wodurch eine niedrige Wärmeleitfähigkeit des Gitters resultiert. Gleichzeitig sind hohe elektrische Leitfähigkeiten möglich. In Abhängigkeit von der Zusammensetzung können die elektronischen Eigenschaften der Zintl-Phasen optimiert werden. Die Ladungsträgerkonzentration lässt sich durch Dotierung steuern. Wer-



den polykristalline Pulver durch rasche Sintertechnologien wie FAST verdichtet, bleibt die Mikrostruktur der Phasen erhalten. Die Nanostrukturierung ist eine Möglichkeit zur weiteren Reduzierung der Wärmeleitfähigkeiten [16]. Am Beispiel der Clathrate und Skutterudite wurde dies bereits in Kapitel 3.1.1 aufgezeigt. Antimonide zeigen bisher die besten Gütewerte und werden daher zum Bau von TEGs in Betracht gezogen [33–35].

Der bekannteste Vertreter mit guten thermoelektrischen Eigenschaften unter den Antimoniden ist  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ . Die Phase kristallisiert mit dem Strukturtyp von  $\text{Ca}_{14}\text{AlSb}_{11}$  [280]. Ursprünglich wurden die ferromagnetischen Eigenschaften untersucht [281]. Basierend auf diesen Ergebnissen wurden am Einkristall die Transporteigenschaften bei tiefen Temperaturen untersucht, da ein Minimum des elektrischen Widerstands bei der Curie-Temperatur von 53 K vermutet wurde [282]. Der Kondo-Effekt beruht auf der Wechselwirkung von magnetischen Momenten oder extrinsischen Störstellen des Kristallgitters mit beweglichen Leitungselektronen. Unterhalb einer bestimmten Temperatur steigt der Widerstand wegen der Spinkopplung der magnetischen Störstellen und der Ladungsträger wieder an. Nach der Bestimmung der Transporteigenschaften bei hohen Temperaturen wurde eine Nutzung zur thermoelektrischen Energieumwandlung diskutiert [283]. Die polykristalline Probe wurde mit einer Heißpresse gesintert und im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 1000 °C untersucht. Die elektrische Leitfähigkeit sank mit steigender Temperatur von 500 auf 185  $\text{S}/\text{cm}$ . Gleichzeitig stieg der Seebeck-Koeffizient von 60 auf 185  $\mu\text{V}/\text{K}$ , die Verbindung ist somit ein p-Typ-Leiter. Die Wärmeleitfähigkeit lag nahezu konstant bei 0,75  $\text{W}/\text{mK}$ . Daraus resultiert ein Gütewert von ungefähr 1 bei 950 °C. Wegen des um den Faktor 2 besseren Gütewerts, verglichen mit dem Standardmaterial für die Anwendung in der Raumfahrt SiGe, könnte die Phase  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$  das p-Typ-SiGe in Zukunft im RTG ersetzen. Zur weiteren Verbesserung der thermoelektrischen Eigenschaften wurde die Verbindung mit verschiedenen Elementen dotiert. Wird Mangan durch Zink ersetzt, kann eine Verbesserung des Gütewerts auf 1,1 beobachtet werden [284]. Die Dotierung mit Aluminium ( $\text{Yb}_{14}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Sb}_{11}$ ) führt zu einer Steigerung des Seebeck-Koeffizienten auf 275  $\mu\text{V}/\text{K}$  und einer gleichzeitigen Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit auf 67  $\text{S}/\text{cm}$  bei 730 °C. Trotz der nur geringfügig reduzierten Wärmeleitfähigkeit, wurde ein Gütewert von 1,3 für  $x = 0,6$  und 0,8 bei 950 °C erzielt [285, 286]. Wird Ytterbium durch Calcium ersetzt, konnte keine signifikante Verbesserung der Eigenschaften erreicht werden [287]. Weitere Zintl-Verbindungen, beispielsweise  $\text{Ca}_{11}\text{AlSb}_9$ ,  $\text{Yb}_9\text{Zn}_4\text{Sb}_9$  und  $\text{Ca}_{16}\text{Sb}_{11}$ , wurden untersucht [288–290].

Antimonide der Zusammensetzung  $\text{AZn}_2\text{Sb}_2$  ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Yb}, \text{Eu}$ ) und deren Mischkristalle, die im  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$ -Typ kristallisieren [291], zeigen gute thermoelektrische Eigenschaften. Die Dotierung von  $\text{YbZn}_2\text{Sb}_2$  mit Calcium führt zu einer Änderung der Ladungsträgerkonzentration und -mobilität. Daraus resultiert auch eine Änderung der Seebeck-Koeffizienten, den elektrischen Leitfähigkeiten und den Wärmeleitfähigkeiten in Abhängigkeit vom Dotierungsgrad und von der Temperatur. Unter den Antimoniden der Zusammensetzung  $\text{AZn}_2\text{Sb}_2$  hat die Verbindung  $\text{CaZn}_2\text{Sb}_2$  die niedrigste Ladungsträgerkonzentration, den höchsten Seebeck-Koeffizienten von 190  $\mu\text{V}/\text{K}$  bei 400 °C, aber auch die niedrigste elektrische Leitfähigkeit von 250  $\text{S}/\text{cm}$  bei 350 °C. Mit der Wärmeleitfähigkeit von 2  $\text{W}/\text{mK}$ , die sich zwischen der von  $\text{YbZn}_2\text{Sb}_2$  und der der Mischkristalle einordnet, ergibt sich ein Gütewert von 0,55 bei 480 °C [292]. Die Verbindung  $\text{SrZn}_2\text{Sb}_2$  weist zum  $\text{CaZn}_2\text{Sb}_2$  vergleichbare thermoelektrische Eigenschaften auf [293].  $\text{EuZn}_2\text{Sb}_2$  hat den höchsten Gütewert von 0,9 bei 430 °C, da zum einen die Seebeck-Koeffizienten und Wärmeleitfähigkeiten vergleichbar zu denen von  $\text{CaZn}_2\text{Sb}_2$  sind, und zum anderen die elektrische Leitfähigkeiten vergleichbar zu denen von  $\text{YbZn}_2\text{Sb}_2$  sind. Eine weitere Zintl-Phase mit guten thermoelektrischen Eigenschaften ist

$\text{Ca}_5\text{Al}_2\text{Sb}_6$ , das einen Gütewert von 0,06 bei 450 °C hat. Durch Dotierung mit Natrium konnte der Gütewert auf 0,55 bei 550 °C gesteigert werden [294]. Die Dotierung mit Zink brachte eine Verbesserung des  $zT$ -Werts auf 0,4 bei 450 °C [295]. Die Verbindung  $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Sb}_3$  erreicht nach Dotierung mit Zink einen Gütewert um 1 bei 700 °C [296]. Zusätzlich zu den thermoelektrischen wurden noch die optischen und mechanischen Eigenschaften von  $\text{Ca}_5\text{Al}_2\text{Sb}_6$ ,  $\text{Ca}_5\text{In}_2\text{Sb}_6$  und  $\text{Ca}_5\text{Ga}_2\text{Sb}_6$  untersucht [297].

$\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$  hat bei 400 °C einen Gütewert von 1,3 und könnte im mittleren Temperaturbereich zur Anwendung kommen [298]. Diese Phase bildet sich bei der peritektischen Zersetzung von  $\text{ZnSb}$  bei 550 °C und hat drei polymorphe Modifikationen. Der Seebeck-Koeffizient steigt im Temperaturbereich zwischen 30 und 380 °C von 110 auf 200  $\mu\text{V/K}$  an. Die elektrische Leitfähigkeit sinkt mit der Temperatur von 500 auf 310  $\text{S/cm}$ . Mit der elektrischen Leitfähigkeit sinkt auch die Wärmeleitfähigkeit von 1 auf 0,65  $\text{W/mK}$ . Die geringe Wärmeleitfähigkeit wird auf die fehlgeordnete Kristallstruktur zurückgeführt, weil Zinkatome auf den Zwischengitterplätzen delokalisiert sind [299]. Die Eigenschaften von  $\text{ZnSb}$  wurden ebenfalls untersucht und Gütewerte oberhalb 0,75 erreicht [300]. Wegen der Volatilität von Zink ist die Langzeitstabilität beider Verbindungen nicht gegeben. Der Kondo-Isolator  $\text{Nd}_x\text{Ce}_{3-x}\text{Pt}_3\text{Sb}_4$  zeigt bei  $x = 0,27$  einen Gütewert von 0,12 unterhalb Raumtemperatur [301].  $\text{Mo}_{3-x}\text{Ru}_x\text{Sb}_7$  hat bei  $x = 0,8$  einen Gütewert von 0,45 [302].

Antimonide sind vor allem wegen ihrer niedrigen Wärmeleitfähigkeiten im Fokus der Forschungsbemühungen. Des Weiteren werden auch Stannide sowie die leichteren Silicide und Phosphide untersucht.  $\text{Mg}_2\text{Si}$  ist ein Vertreter, der thermische Stabilität, geringen Preis, niedrige Dichte und hohe Langzeitstabilität verbindet (vgl. Kapitel 3.1.1). Der Strukturtyp von  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$ , in dem eine Reihe weiterer Antimonide und Silicide kristallisieren, wurde weitreichend untersucht. Am Einkristall von  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$  wurden die elektrischen Widerstände und Hall-Koeffizienten von 2 K bis Raumtemperatur entlang der der kristallographischen Achsen [001] und [100] bestimmt [303]. Beide Ladungsträgertypen liegen vor, wobei die dominierenden Ladungsträger bei sehr tiefen Temperaturen erst Löcher ( $R_H$  (5 K) = 130  $\text{mm}^3/\text{c}$ ) und oberhalb 150 K Elektronen ( $R_H$  (300 K) = -5,1  $\text{mm}^3/\text{c}$ ) sind. Die Bandstruktur und Zustandsdichten von  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$  wurden berechnet und die Transporteigenschaften sowie Elektronen-Phononen-Wechselwirkungen bestimmt [304, 305]. Polykristalline Proben nicht-stöchiometrischer Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{CaAl}_{2-x}\text{Si}_{2+x}$  wurden synthetisiert, ihre thermoelektrischen Eigenschaften bis Raumtemperatur charakterisiert und mit der Phase  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$  verglichen [306]. Die Wärmeleitfähigkeiten variieren nur geringfügig von denen der stöchiometrischen Verbindung. Die elektrischen Eigenschaften lassen sich in Abhängigkeit von  $x$  verändern. Der maximale Seebeck-Koeffizient der Verbindung  $\text{CaAl}_{1,9}\text{Si}_{2,1}$  ist höher als der der Mutterphase und beträgt 80  $\mu\text{V/K}$  bei Raumtemperatur. Die elektrische Leitfähigkeit wurde ebenfalls verbessert und liegt bei 2000  $\text{S/cm}$  bei Raumtemperatur, woraus sich ein um den Faktor 10 besserer Gütewert von 0,022 bei 300 K ergibt, verglichen mit  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$ . Der elektrische Widerstand wurde bis 530 °C bei Variation von Druck und magnetischem Feld bestimmt [307]. Die thermoelektrischen Eigenschaften des schwereren, isostrukturellen Homologs  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2$  wurden bis 930 °C bestimmt. Der Gütewert beträgt über den untersuchten Temperaturbereich fast konstant 0,03 [308]. Die Dotierung mit Yttrium und der Einfluss auf die Eigenschaften wurden bis Raumtemperatur untersucht, jedoch konnte keine Verbesserung der Gütewerte beobachtet werden [309]. Die Charakterisierung von  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2$  steht aus [310]. Die beiden Phasen  $\text{LaCu}_2\text{Si}_2$ ,  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  und die Mischkristallreihe  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_2\text{Si}_2$  wurden im Kontext thermoelektrischer Energieumwandlung diskutiert. Erste Untersuchungen von 1,5 K bis Raumtemperatur offenbarten einen p/n-Übergang für  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  bei 75 K, das auch den Kondo-Effekt aufweist [311]. Niedrige Seebeck-Koeffizienten beider Verbindungen führten zu geringen Gütewerten. Eine systematische Studie der Eigenschaften der Mischkristallreihe führte zu keiner

Verbesserung der Gütewerte [312, 313]. Die Bestimmung der Seebeck-Koeffizienten und Wärmeleitfähigkeiten verwandter Phasen wie  $\text{LaNi}_2\text{Si}_2$  stehen aus [314]. Das Stannid  $\text{CeNiSn}$  ist ebenfalls ein Kondo-Isolator. Seine thermoelektrischen und magnetischen Eigenschaften wurden bei niedrigen Temperaturen in Abhängigkeit vom Zirkonium-Dotierungsgrad untersucht [315], woran sich Messungen des Seebeck-Koeffizienten in Abhängigkeit von der magnetischen Feldstärke bis 40 K zu Studien des Ettinghausen-Nernst-Effekts anschlossen [316, 317]. Für  $\text{BaZn}_2\text{Sn}_2$  wurden die thermoelektrischen Eigenschaften bis 500 °C bestimmt, die Phase wurde wegen der geringen Gütewerte aber nicht weiter untersucht [318]. Der Verbindungstyp  $M_2\text{Ba}_2\text{Sn}_6$  ( $M = \text{Ca}, \text{Yb}$ ), der ein dreidimensionales Zinn-Polyanion aufweist, könnte wegen der komplexen Kristallstruktur interessante thermoelektrische Eigenschaften zeigen [319]. Auch Phosphide wurden untersucht und eignen sich zur Energieumwandlung, wie am Beispiel von  $\text{Eu}_3M_2\text{P}_4$  ( $M = \text{Ga}, \text{In}$ ) [320] und  $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{CuP}$  belegt werden kann.  $\text{Mg}_{0,85}\text{Mn}_{0,15}\text{CuP}$  zeigt bei 650 °C einen Gütewert von 0,75 [321].

### 3.1.3 Thermoelektrische Anwendungen: Module und energieautarke Sensoren

Die Basis zur Entwicklung thermoelektrischer Generatoren, Kühler und Heizer wurde 1957 gelegt [57]. Die Beziehung zwischen dem Gütewert  $zT$  und der Effizienz von TEGs wurde bereits kurze Zeit später technisch genutzt [56]. Auch für TECs wurden die Zusammenhänge erkannt und umgesetzt [58, 322]. Wartungsfreie Module zur Energieerzeugung oder Wärmetransport resultierten und fanden ab 1961 in der Raumfahrt Anwendungen (Bleitellurid oder Siliciumgermanid). Heute werden Module (Abb. 3.1) aus  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  in mobilen Kühlboxen und zur Kühlung von Leistungselektronik wie Laserdioden eingesetzt [323]. Module sind in verschiedenen Größen und mit Leistungen in Abhängigkeit vom Material, dessen Segmentierung und der Gesamtanzahl der Schenkel denkbar. Im Moment scheitert die Nutzung in der Abwärmenutzung oder der technischen Kühlung sowie zur privaten oder industriellen Energieumwandlung unter anderem an den niedrigen Gütewerten der heute bekannten Materialien und den daraus resultierenden niedrigen Effizienzen. Ab welchem Gütewert neue Anwendungen denkbar sind, wird diskutiert ( $2 [324] \leq zT \leq 5$ ) [325].

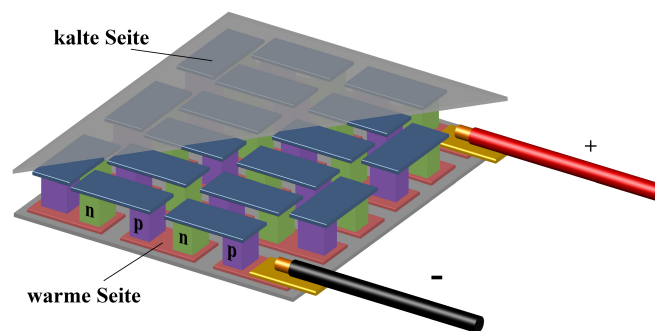


Abb. 3.1.: Schema eines thermoelektrischen Moduls [70].

Ein weiteres Materialproblem ist die Kompatibilität beim Einsatz in segmentierten Schenkeln [326]. Da die Materialien bei den Temperaturen, bei denen ihre Gütewerte am höchsten sind, eingesetzt werden sollen und bisher kein Material mit konstanten, hohen Gütewerten in einem breiten Temperaturbereich bekannt ist, werden die Modulschenkel segmentiert. Anhand der Wärmeleitungsgleichung kann die Temperaturverteilung in einem segmentierten Schenkel berechnet werden, wenn die thermischen Diffusivitäten der verwendeten Materialien bekannt sind. Die iterative Optimierung ermöglicht dann einen Aufbau mit höchstmöglicher Effizienz, bei dem jede Verbindung im optimalen Temperaturbereich arbeitet. Die Effizienz wird jedoch verringert, wenn die Kompatibilitätsfaktoren der Materialien um 2 auseinander liegen



---

[327, 328]. Abhilfe kann die Kaskadenschaltung des Moduls schaffen, wozu beispielsweise Dünnschicht-Module übereinander gestapelt werden [329]. Zurzeit werden Module auf Basis verschiedener Materialien entwickelt. Neben Oxiden [330] werden Schenkel unter anderem aus Bleitelluriden und deren Derivaten [331], intermetallischen Phasen wie Siliciden [9], Halb-Heusler-Phasen, Skutteruditen [332] und Zintl-Phasen gebaut [33].

Anwendungen finden thermoelektrische Module heutzutage beispielsweise in der Automobilindustrie. Eine bereits etablierte ist die Temperierung von klimatisierten Sitzen im PKW oder LKW mit TECs [324]. Die Umwandlung von Abgaswärme des Verbrennungsmotors mittels TEGs würde die Gesamteffizienz der Wärmekraftmaschine erhöhen [333]. Eine weitere Idee ist der Ersatz des gesamten Klimasystems durch TECs und TEGs [10]. Ein thermoelektrisches Kühlsystem kommt ohne fluorierte Kohlenwasserstoffe aus, ist geräuschlos, generiert schnell Wärme und Kälte und benötigt keine Wartung. Ob eine Gewichtsänderung damit einhergeht, muss noch geprüft werden. Es existieren auch Arbeiten, in denen der Thermoelektrik im Bereich Automobil, bei der Nutzung industrieller Abwärme oder gar als Ersatz für konventionelle Energieumwandlung nur äußerst geringe Einsatzchancen einräumen [11]. Einen Überblick zu den thermoelektrischen Eigenschaften neuer Materialien, den mechanischen Anforderungen an die Materialien, zum Moduldesign und Aufbau, zur Serienfertigung und Herstellern, zu den Material- und Modulkosten und möglichen Anwendungen gibt ein Review von 2014 [334].

## 3.2 SrZnSn und homologe Verbindungen

### 3.2.1 Stand der Literatur - Kristallstrukturtypen

#### 3.2.1.1 Symmetrieabbau vom Aristotyp $\text{AlB}_2$

Die Zintl-Verbindungen, die in diesem Kapitel beschrieben werden, kristallisieren in vier unterschiedlichen Kristallstrukturtypen. Diese leiten sich vom Aristotyp [335]  $\text{AlB}_2$  ab [336]. Der Symmetrieabbau zu den vier Hettotypen wird im Bärnighausen-Stammbaum [337] (Abb. 3.2) beschrieben. Es handelt sich um einen Ausschnitt aus den hexagonalen und orthorhombischen Symmetriebäumen von  $\text{AlB}_2$ . Eine umfassende Beschreibung der Gruppe-Untergruppe-Beziehungen des  $\text{AlB}_2$  findet sich in der Literatur [338]. Im Diagramm findet sich ganz oben der Aristotyp wieder. Der Symmetrieabbau wird durch die Buchstaben  $t$  für translationengleich,  $k$  für klassengleich und  $i$  für isomorph und deren Index  $i$  beschrieben [339]. Im Abstand  $\log i$  dazu sind die maximalen Untergruppen zu finden. Der Symmetrieabbau zu den Strukturtypen kann in drei

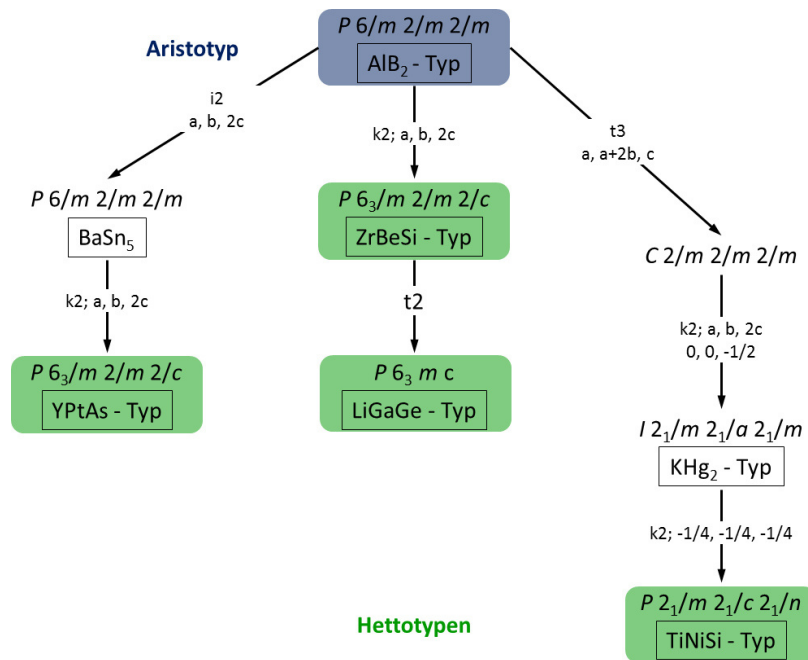


Abb. 3.2.: Bärnighausen-Stammbaum zu den Phasen  $\text{AZnSn}$  und  $\text{SrGaSn}$ , abgeleitet vom Aristotyp  $\text{AlB}_2$ .

Pfade unterteilt werden. Der erste Pfad führt zum YPtAs-Typ [340], der zweite über den ZrBeSi-Typ [341] zum LiGaGe-Typ [342] und der dritte zum TiNiSi-Typ [343]. Im Folgenden wird die Symmetriereduzierung der einzelnen Pfade anhand der Basistransformationen, der Atomlagenentwicklungen und den Elementarzellen wiedergegeben. Die Beschreibung basiert auf den International Tables of Crystallography [344, 345] und wurden mit Hilfe des Bilbao Crystallographic Server bestimmt [346–348].

Der mittlere Pfad beschreibt den Symmetrieabbau von  $\text{AlB}_2$  zum LiGaGe-Typ für  $\text{CaZnSn}$  (Abb. 3.3).  $\text{AlB}_2$  kristallisiert in der Raumgruppe  $P6/m2/m2/m$  (Nr. 191). Die Al-Atome besetzen die Wyckoff-Position  $1a$  mit den Koordinaten  $(0\ 0\ 0)$  und der Lagesymmetrie  $6/mmm$ . Die Boratome befinden sich auf der speziellen Lage  $2d$   $(\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ \frac{1}{2})$  mit der Lagesymmetrie  $\bar{6}m2$ . Sie bilden Schichten aus planaren Sechsecken, die in  $c$ -Richtung mit Al-Atomen alternierend gestapelt sind. Eine maximale Untergruppe mit

dem Index 2 ist die klassengleiche Raumgruppe  $P6_3/m2/m2/c$  (Nr. 194), in der der ZrBeSi-Typ kristallisiert. Durch Verdopplung der Elementarzelle in  $c$ -Richtung und der Aufspaltung der Wyckoff-Position  $2d$  zu  $2c$  und  $2d$ , die die gleiche Lagesymmetrie aufweisen, werden die Symmetrieelemente halbiert. Die Inversionszentren in Mitten der Sechsringe, die Hälfte der Translationen in  $c$ -Richtung und die Spiegelebenen sowie Drehachsen senkrecht dazu gehen bei der Symmetriereduzierung mit dem Index 2 verloren. Des Weiteren tritt anstelle der Spiegelebene  $[010]$  eine Gleitspiegelebene auf. Die Punktgruppe der Raumgruppe wird dabei nicht reduziert. Die Position  $2a$  in SrZnSn, die mit Sr-Atomen besetzt ist, weist eine reduzierte Lagesymmetrie ( $\bar{3}m.$ ) auf. Durch die Verdopplung der  $c$ -Achse ändern sich die Koordinaten. Die Wyckoff-Positionen  $2c$ , die mit Zn-Atomen besetzt ist, hat die spezielle Lage  $(\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{4})$ . Die Sn-Atome liegen auf der speziellen Lage  $2d$  ( $\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{3}{4}$ ).

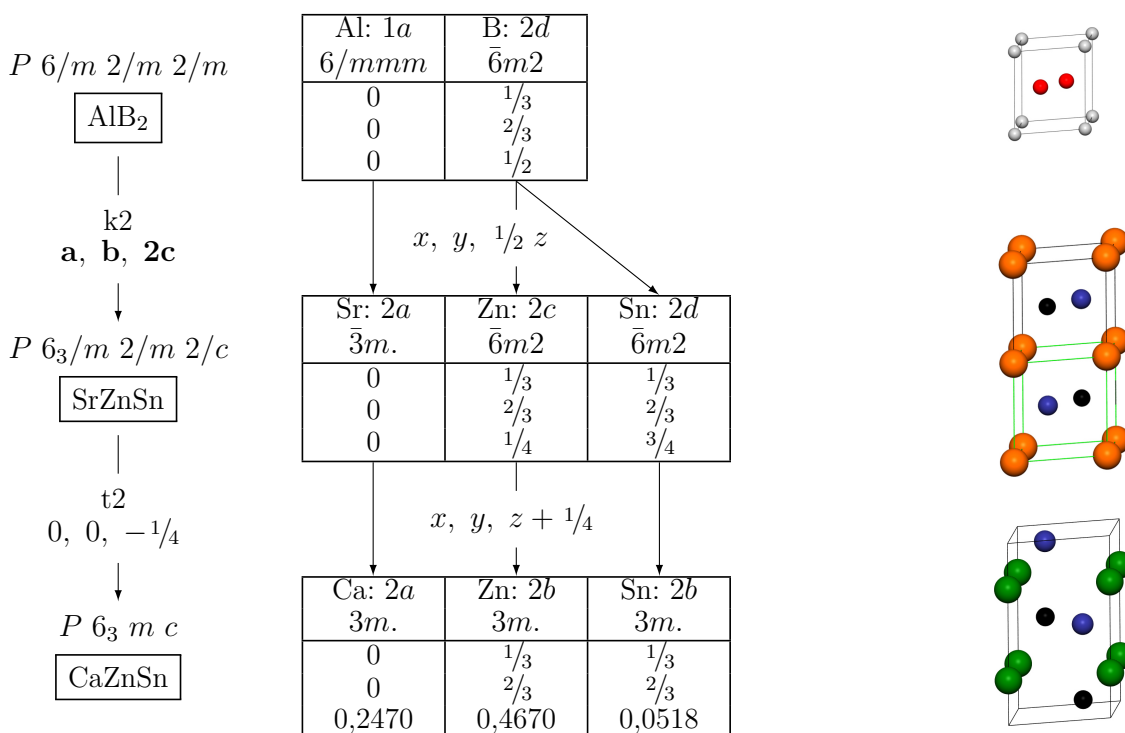


Abb. 3.3.: Ausschnitt aus der Gruppe-Untergruppe-Beziehung zwischen  $\text{AlB}_2$ ,  $\text{SrZnSn}$  und  $\text{CaZnSn}$ .

Ausgehend von  $\text{SrZnSn}$  lässt sich die Struktur von  $\text{CaZnSn}$ , das im LiGaGe-Typ kristallisiert, durch weitere Reduzierung der Symmetrie ableiten. Die Sechsringe sind aus der  $ab$ -Ebene in  $c$ -Richtung verschoben.  $P6_3mc$  (Nr. 186) ist eine translationengleiche Untergruppe der Raumgruppe  $P6_3/m2/m2/c$  vom Index 2. Die Spiegelebenen senkrecht zu den sechszähligen Schraubenachsen in Richtung  $c$  und die zweizählige Drehachsen entfallen beziehungsweise reduzieren sich zu Spiegelebenen. Dadurch geht auch die Zentrosymmetrie verloren, die Kristallklasse geht von  $6/m2/m2/m$  in  $6mm$  über. Zur Unterscheidung vom NdPtSb-Typ [340] wurde der Ursprung der Elementarzelle in  $c$ -Richtung um  $\frac{1}{4}$  verschoben. Die Lagesymmetrie der Wyckoff-Position  $2a$  reduziert sich wegen des Verlusts des Inversionszentrums zwischen der Gruppe und der Untergruppe von  $\bar{3}m.$  auf  $3m.$ , der Ortsparameters  $z/c$  ist nicht mehr 0. Die speziellen Lagen  $2c$  und  $2d$  gehen ebenfalls verloren und die Lagesymmetrie wird von  $\bar{6}m2$  auf  $3m.$  reduziert. Stattdessen werden zwei Wyckoff-Positionen  $2b$  mit unterschiedlichen Ortsparametern  $z/c$  von Zn- und Sn-Atomen besetzt.

Die Entwicklung zum YPtAs-Typ, die im linken Ast des Bärnighausen-Stammbaums dargestellt ist, wird für die Verbindung  $\text{LaZnSn}$  [349] in Abbildung 3.4 gezeigt. Ausgehend vom Aristotyp  $\text{AlB}_2$  wird die iso-

morphe Untergruppe mit dem Index 2 durch Verdopplung der  $c$ -Achse entwickelt. Die Wyckoff-Position  $1a$ , die mit Aluminium besetzt ist, spaltet in  $1a$  und  $1b$  unter Erhaltung der Lagesymmetrie  $6/mmm$  auf. Die spezielle Lage  $2d$  geht in die Lage  $4h$  mit den Koordinaten  $(\frac{1}{3} \frac{2}{3} z_1)$  unter Reduzierung der Lagesymmetrie auf  $3m.$  über. Die Al-Atome besetzen nach dem hypothetischen Verlust der Translationssymmetrie die speziellen Lagen  $1a$   $(0 \ 0 \ 0)$  und  $1a$   $(0 \ 0 \ \frac{1}{2})$ , die B-Atome die Lage  $4h$   $(\frac{1}{3} \ \frac{2}{3} \ \frac{1}{4})$ . Der  $\text{BaSn}_5$ -Typ [350] kristallisiert in dieser Raumgruppe  $P6/m2/m2/m$ , wobei  $1a$  von Ba-Atomen,  $1b$  und  $4h$  von Sn-Atomen besetzt sind.

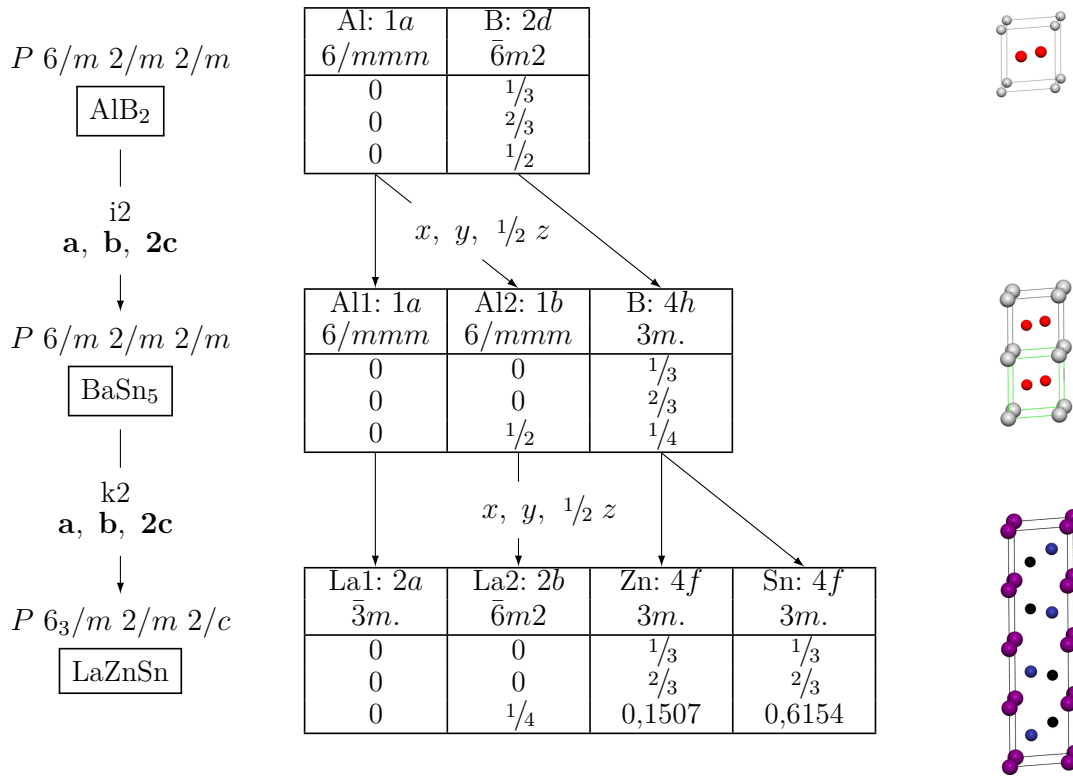


Abb. 3.4.: Ausschnitt aus den Gruppe-Untergruppe-Beziehungen zwischen  $\text{AlB}_2$  und  $\text{LaZnSn}$ .

Eine erneute Verdopplung der  $c$ -Achse führt unter Verlust von Translationssymmetrie zur klassengleichen Untergruppe  $P6_3/m2/m2/c$  des  $\text{YPtAs}$ -Typs. Der Index der Symmetriereduzierung ist 2, somit gehen die Hälfte aller Symmetrieelemente verloren. Die sechszähligen Drehachsen reduzieren sich zu  $6_3$ -Schraubenachsen und die Spiegelebenen zu Gleitspiegelebenen entlang der  $c$ -Achse. Die Wyckoff-Positionen  $1a$  und  $1b$  werden bei  $\text{LaZnSn}$  jeweils von La-Atomen besetzt. Die Lagesymmetrie der Punktlage von La1 mit den Koordinaten  $(0 \ 0 \ 0)$  reduziert sich von  $6/mmm$  zu  $\bar{3}m.$  und die von La2  $(0 \ 0 \ \frac{1}{4})$  zu  $\bar{6}m2$ . Die Punktlage  $(\frac{1}{3} \ \frac{2}{3} \ z_1)$  spaltet unter Erhalt der Lagesymmetrie in die zwei Punktlagen  $4f$  mit den Koordinaten  $(\frac{1}{3} \ \frac{2}{3} \ z_1)$  und  $(\frac{1}{3} \ \frac{2}{3} \ z_2)$  auf. Die Sn- und Zn-Atome besetzen jeweils einer der speziellen Lagen mit  $z_1(\text{Zn}) = 0,1507$  und  $z_2(\text{Sn}) = 0,6154$ .

Den tiefsten Abstieg der Symmetrie erfordert die Entwicklung vom Aristotyp zum orthorhombischen Hettotyp  $P2_1/n2_1/m2_1/a$  (Nr. 62) (Abb. 3.5). Die Transformation der Punktlagen, deren Ortsparameter und Lagesymmetrien sind dargestellt. Die Elementarzellen der Übergruppen sind in grün in den Kristallstrukturbildern angedeutet.  $\text{EuZnSn}$  kristallisiert mit dem  $\text{TiNiSi}$ -Typ, der in einer nicht-konventionellen Aufstellung die Raumgruppe  $Pmcn$  aufweist [343].

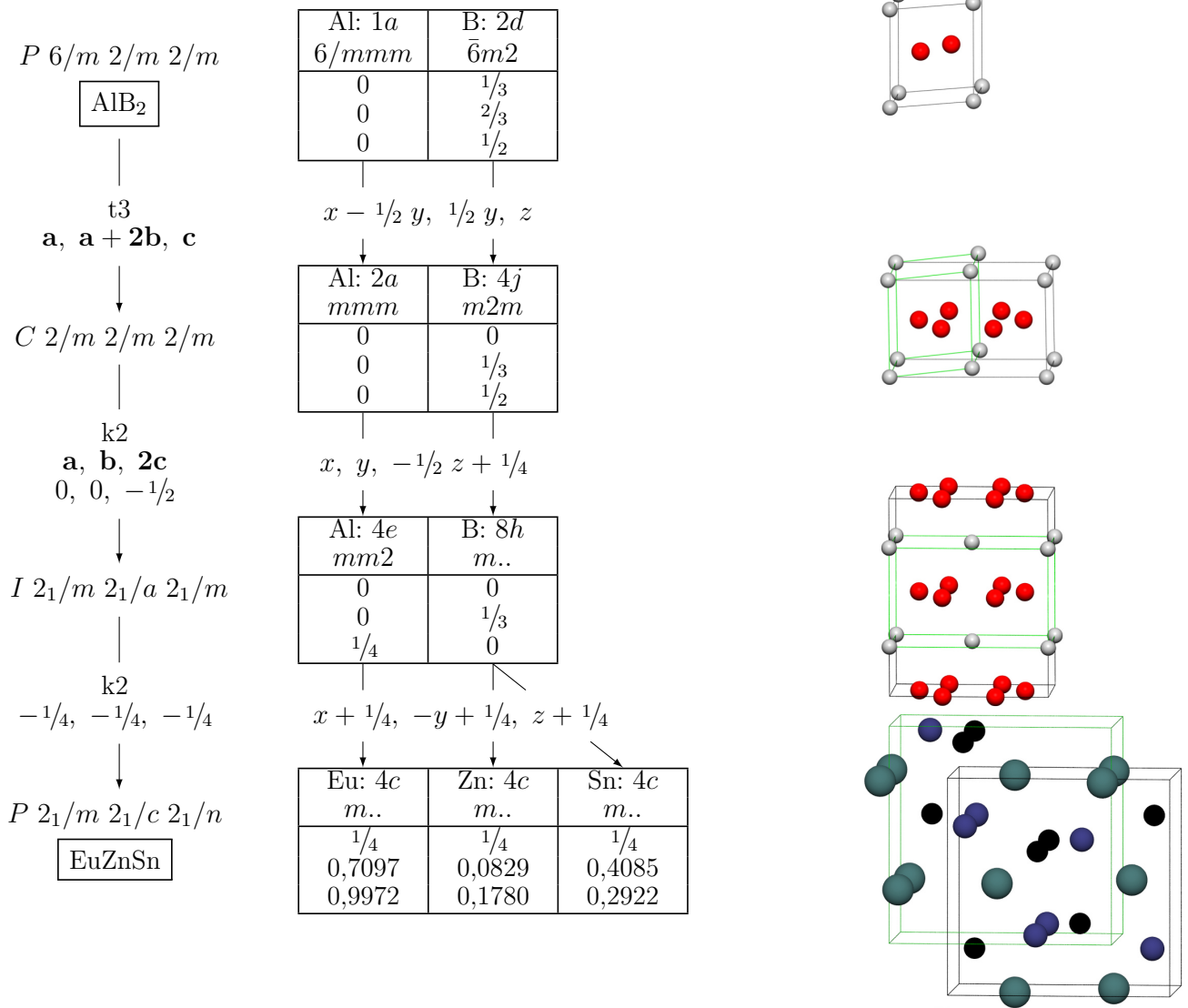


Abb. 3.5.: Ausschnitt aus dem Bärnighausen-Stammbaum von AlB<sub>2</sub> zu EuZnSn.

Eine maximale Untergruppe des Aristotyps ist die translationengleiche Raumgruppe  $C2/m2/m2/a$  (Nr. 65), die durch Symmetriereduzierung vom Index 3 erhalten wird. Die orthorhombische Aufstellung der Elementarzelle mit Flächenzentrierung [001] erhält man durch Transformation aus der hexagonalen Elementarzelle. Das führt zum Verlust der sechszähligen Drehachse entlang des Basisvektors  $c$  und bedingt den Wegfall einer Reihe weiterer Symmetrieelemente, die durch die Drehachse verdreifacht wurden. Die Kristallklasse verringert sich von  $6/mmm$  zu  $mmm$ . Die Koordinaten der Punktlage  $1a$  bleiben bei der Transformation erhalten (0 0 0), jedoch ändert sich die Lagesymmetrie von  $6/mmm$  auf  $mmm$  und die Multiplizität verdoppelt sich. Die Punktlage  $(1/3 \ 2/3 \ 1/2)$  wird zu  $(0 \ y_1 \ 1/2)$  transformiert, die Multiplizität verdoppelt und die Punktsymmetrie von  $\bar{6}m2$  zu  $m2m$  reduziert. Bisher existiert keine intermetallische Verbindung, die in dieser Raumgruppe kristallisiert [338].

Die maximale Untergruppe von  $C2/m2/m2/a$  und gleichzeitig die maximale Übergruppe von  $P2_1/n2_1/m2_1/a$  ist der klassengleiche Raumgruppentyp  $I2_1/m2_1/m2_1/a$ , in dem sowohl Verbindungen des KHg<sub>2</sub>- [351] als auch des CeCu<sub>2</sub>-Typs [352] kristallisieren. Die  $c$ -Achse wurde verdoppelt und

der Ursprung um  $-1/2$  in Richtung  $c$  verschoben. Die Translationssymmetrie erniedrigt sich mit dem Index 2, die Kristallklasse bleibt  $mmm$ . Die zweizähligen Drehachsen werden zu Schraubenachsen. Die nichtkonventionelle Aufstellung der Raumgruppe  $I2_1/m2_1/a2_1/m$  wurde gewählt. Dabei entwickelt sich aus der Punktlage  $2a$  mit den Koordinaten  $(0\ 0\ 0)$  und der Lagesymmetrie  $mmm$  die Punktlage  $4e$  mit den Koordinaten  $(0\ y_1\ 1/4)$  und der Punktgruppe  $mm2$ . Auch die Multiplizität der Wyckoff-Position  $4j$  verdoppelt sich, die Ortsparameter verschieben sich von  $(0\ y_1\ 1/2)$  zur Position  $8h$  auf  $(0\ y_1\ z_1)$ . Die Lagesymmetrie erniedrigt sich von  $m2m$  auf  $m...$ . Im gewählten Beispiel besetzen die Al-Atome die Position  $(0\ 0\ 1/4)$  und die B-Atome die Position  $(0\ 1/3\ 0)$ .

Der letzte Entwicklungsschritt zum TiNiSi-Typ umfasst eine Transformation des innenzentrierten Kristallgitters vom Raumgruppentyp  $I2_1/m2_1/m2_1/a$  zur klassengleichen Untergruppe  $P2_1/n2_1/m2_1/a$ . Der Ursprung der Elementarzelle wird um  $-1/4, -1/4, -1/4$  verschoben. Die Wyckoff-Position  $4e$  auf  $(0\ y_1\ 1/4)$  wird dann zu  $4c$  mit der Lagesymmetrie  $.m.$  und den Ortsparametern  $(1/4\ y_1\ z_1)$ . Die Punktlage  $8h$  spaltet sich in zwei separate Wyckoff-Positionen  $4c$  unter Halbierung der Multiplizität und Erhalt der Lagesymmetrie auf. Die Ortsparameter der Punktlagen sind  $(1/4\ y_2\ z_2)$  und  $(1/4\ y_3\ z_3)$ . Am Beispiel der Elementarzelle von EuZnSn in der nichtkonventionellen Raumgruppe  $P2_1/m2_1/c2_1/n$ , ist die Entwicklung der Punktlagen und die Koordinatentransformation gezeigt. Der Verlust der Innenzentrierung resultiert aus der Verschiebung der Eu-Atome auf  $y_1 = 0,99722$ , der Aufspaltung der Punktlage  $8h$  und der Besetzung der resultierenden Punktlagen mit Zn- und Sn-Atomen. Alle Möglichkeiten zur Entwicklung des TiNiSi-Typs aus dem Aristotyp sind in Abbildung 3.6 dargestellt.

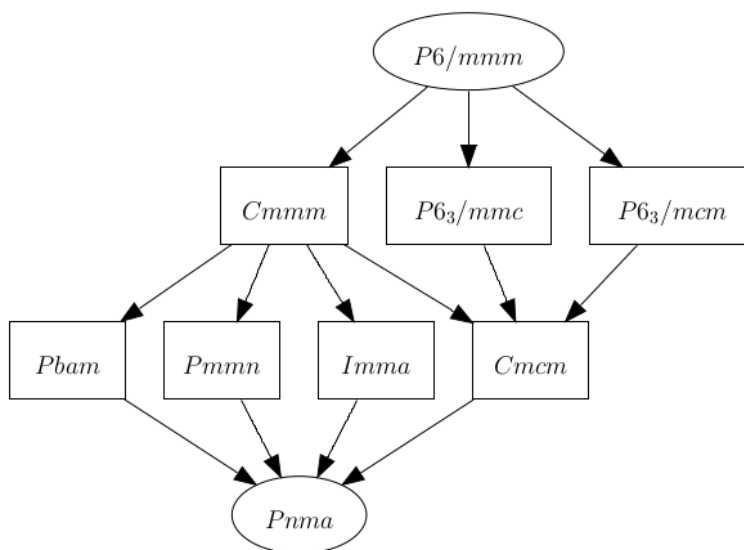


Abb. 3.6.: Gruppe-Untergruppe-Beziehungen zwischen dem Aristotyp  $AlB_2$  und TiNiSi.

### 3.2.1.2 SrZnSn und BaZnSn

Die Strukturen der isotypen Phasen SrZnSn und BaZnSn wurden zuerst von Merlo et al. [353] basierend auf Pulverdaten beschrieben. Die Verbindungen kristallisieren im ZrBeSi-Typ ( $P6_3/mmc$ , Nr. 194) [341]. SrZnSn (Abb. 3.7) kristallisiert hexagonal primitiv mit Sr-Atomen auf der Wyckoff-Position  $2a$ , Zn-Atomen auf  $2c$  und Sn-Atomen auf  $2d$ . Schaut man in Richtung der  $c$ -Achse, lässt sich die Anordnung der übereinanderliegenden planaren Schichten, aufgebaut aus Sechsringen, in denen die Zn- und Sn-Atome

alternieren, erkennen. Die Schichten werden durch Sr-Atome voneinander getrennt, wobei diese zwischen zwei Sechsringen positioniert sind. Die Tabellen 3.1 und 3.2 fassen alle relevanten Strukturinformationen und Atomparameter zusammen.

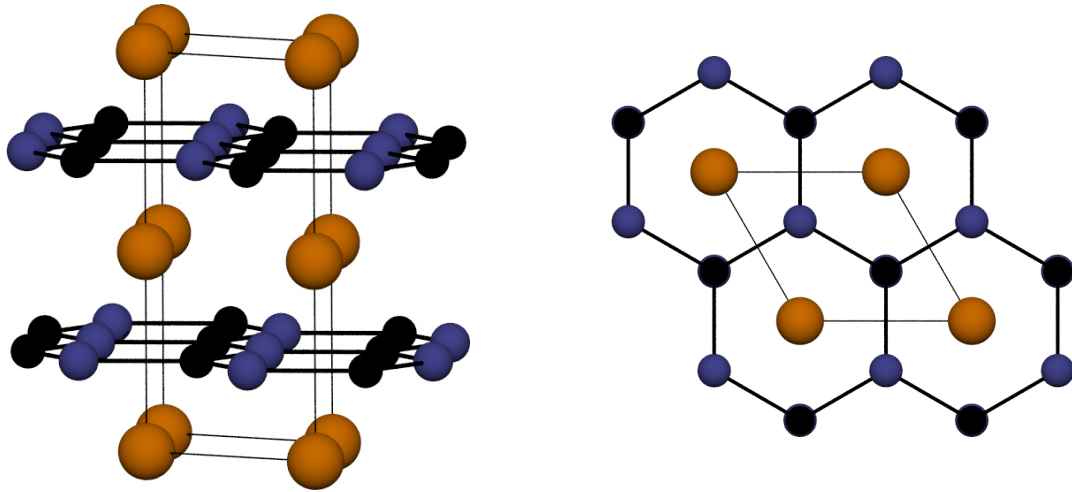


Abb. 3.7.: Kristallstruktur von SrZnSn (orange: Sr, schwarz: Zn, blau: Sn); links: Blickrichtung  $a$ -Achse, rechts: Blickrichtung  $c$ -Achse.

Tabelle 3.1.: Kristallographische Parameter von SrZnSn und BaZnSn [353]

Verbindung	SrZnSn	BaZnSn
Kristallsystem	hexagonal	
Raumgruppe	$P6_3/mmc$ (Nr. 194)	
$Z$	2	
$a$ / Å	4,6300	4,699(1)
$c$ / Å	9,056(2)	9,843(29)
$c/a$	1,9559	2,0947
$V$ / Å <sup>3</sup>	168,12(4)	188,22(9)
$\rho_{\text{cryst.}}$ / g/cm <sup>3</sup>	5,367	5,671

Tabelle 3.2.: Atomparameter von SrZnSn und BaZnSn [353]

Atom	Wyckoff-Pos.	Lagesym.	$x/a$	$y/b$	$z/c$
Sr/Ba	$2a$	$\bar{3}m.$	0	0	0
Zn	$2c$	$\bar{6}m2$	$1/3$	$2/3$	$1/4$
Sn	$2d$	$\bar{6}m2$	$1/3$	$2/3$	$3/4$

Alle Atome liegen auf speziellen Lagen. Die Zn-Atome sind in den Schichten trigonal-planar ( $KZ = 3$ ) von Sn-Atomen im Abstand von  $\sim 2,673$  Å umgeben. Gleiches gilt auch umgekehrt. Die Sr-Atome sind im Abstand von  $\sim 3,503$  Å jeweils von sechs Zn- und sechs Sn-Atomen hexagonal-prismatisch ( $KZ = 6+6$ )

koordiniert. Die Sn-Atome alleine bzw. die Zn-Atome alleine ergeben entlang der Schichten kanten- und entlang der  $c$ -Achse flächenverknüpfte Oktaeder (Abb. 3.8 rechts).

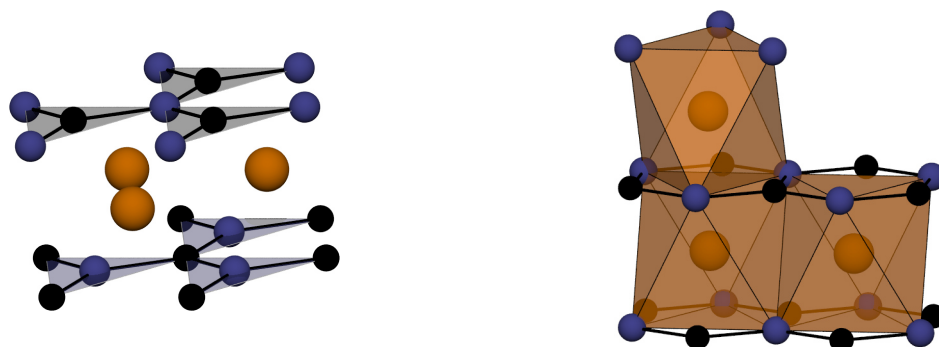


Abb. 3.8.: Mögliche Strukturfragmente von SrZnSn (orange: Sr, schwarz: Zn, blau: Sn); links: trigonal-planare Koordination in der  $ab$ -Ebene, rechts: oktaedrische Koordination der Sr-Atome durch Zn-Atome.

### 3.2.1.3 CaZnSn und YbZnSn

Die Phasen CaZnSn und YbZnSn kristallisieren in der Raumgruppe  $P6_3mc$  (Nr. 186). Dennoch werden sie in der Literatur durch zwei verschiedene Strukturtypen beschrieben, den LiGaGe- [342] und den NdPtSb-Typ [338, 340]. Diese Unterscheidung basiert auf den Abständen zwischen den Atomen und dem Bindungscharakter. Im ersten Falle sind die interatomaren Abstände zwischen Ga- und Ge-Atomen im Tetraeder nahezu gleich, während man beim NdPtSb-Typ ein deutlich größerer Abstand zwischen Ga- und Ge-Atomen in  $c$ -Richtung beobachtet wird und somit die Pt- und Sb-Atome als Schicht beschrieben wird. In CaZnSn und YbZnSn sind die Abstände zwischen Zn- und Sn-Atomen sehr ähnlich. Dennoch erfolgte die Strukturbeschreibung in der Literatur [353–356] in den beiden unterschiedlichen Strukturtypen. Der Ursprung der Elementarzelle von YbZnSn ist gegenüber der vom CaZnSn um  $(0\ 0\ \frac{1}{4})$  verschoben. Die Struktur von CaZnSn ist in Abbildung 3.9, die von YbZnSn in Abbildung 3.10 dargestellt. In Tabellen 3.3 und 3.4 sind die wichtigsten Parameter aus der Literatur zusammengefasst.

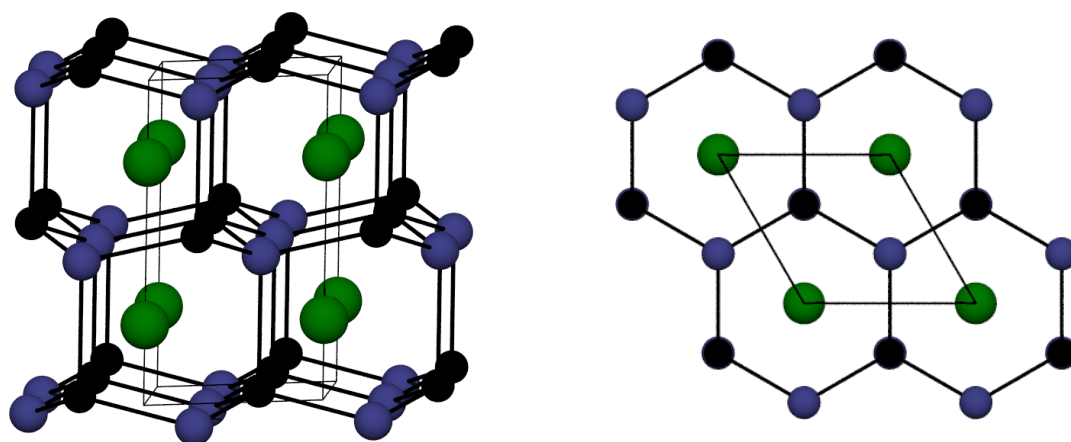


Abb. 3.9.: Kristallstruktur von CaZnSn (grün: Ca, schwarz: Zn, blau: Sn); links: Blickrichtung  $a$ -Achse, rechts: Blickrichtung  $c$ -Achse.



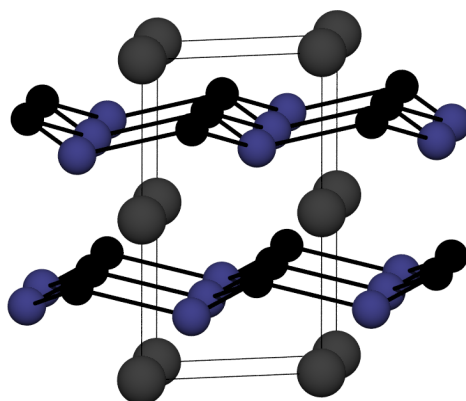


Abb. 3.10.: Kristallstruktur von YbZnSn (grau: Yb, schwarz: Zn, blau: Sn), Blickrichtung  $a$ -Achse.

Tabelle 3.3.: Kristallographische Parameter von CaZnSn und YbZnSn [353, 355]

Verbindung	CaZnSn	YbZnSn
Kristallsystem	hexagonal	
Raumgruppe	$P6_3mc$ (Nr. 186)	
$Z$	2	
$a$ / Å	4,655(1)	4,649(1)
$c$ / Å	7,628(3)	7,476(1)
$c/a$	1,6387	1,6081
$V$ / Å <sup>3</sup>	143,15(8)	139,93
$\rho_{\text{cryst.}}$ / g/cm <sup>3</sup>	5,201	8,47564

Tabelle 3.4.: Ortsparameter von CaZnSn und YbZnSn [353, 355]

Atom	Wyckoff-Pos.	Lagesym.	$x/a$	$y/b$	$z/c$
Ca	$2a$	3m.	0	0	0,2470(8)
Zn	$2b$	3m.	$1/3$	$2/3$	0,0518(5)
Sn	$2b$	3m.	$1/3$	$2/3$	0,4670
Yb	$2a$	3m.	0	0	$1/4$
Zn	$2b$	3m.	$1/3$	$2/3$	0,0619(8)
Sn	$2b$	3m.	$1/3$	$2/3$	0,4778(5)

Der Abstand zwischen dem Zentralatom der Tetraeder und den drei nächsten Nachbarn in der  $ab$ -Ebene beträgt für CaZnSn  $d(\text{Zn-Sn}) = 2,764$  Å, während er in  $c$ -Richtung mit 3,167 Å 14,6 % länger ist. Für YbZnSn sind die Abstände ähnlich ( $d(\text{Zn-Sn}) = 2,7566$  und 3,1093 Å), was sich mit den vergleichbaren Atomradien von Ytterbium und Calcium erklären lässt. Auch die Gitterparameter beider Verbindungen sind nahezu gleich. Das  $[\text{ZnSn}]$ -Polyanion von CaZnSn kann als Wurtzit-ähnliche Struktur mit Ca in den Oktaederlücken beschrieben werden. Eine Betrachtung als verzerrte Schicht, die aus Zn- und Sn-Sechsringen aufgebaut ist, ist auf Basis des längeren Abstandes in  $c$ -Richtung ebenso denkbar. Die Ortsparameter der

Ca- und Yb-Atome unterscheiden sich in  $\%$ . Beide besetzen die Punktlage  $2a$  ( $0\ 0\ z$ ). Betrachtet man die Sn- oder Zn-Atome einzeln, so bilden die Atome jeweils eine Anordnung, die dem Motiv der hexagonal-dichtesten Kugelpackung folgt, wobei die Hälfte der Tetraederlücken und alle Oktaederlücken besetzt sind.

Die Umgebung der Atome ist in Abbildung 3.11 dargestellt. Die Zn-Atome sind tetraedrisch-verzerrt von Sn-Atomen umgeben (KZ 4) und umgekehrt (Abb. 3.11 links). Die Tetraeder sind allseits eckenverknüpft und bilden ein dreidimensionales Netzwerk. Wird die Struktur im NdPtSb-Typ beschrieben, verringert sich die Koordinationszahl auf 3 und das Zentralatom ist trigonal umgeben. Die Ca-Atome werden homoatomar entweder von Sn- oder Zn-Atomen oktaedrisch koordiniert (KZ = 6), wobei das Zentralatom zu einer Fläche des Oktaeders hin ausgelenkt ist. Die Oktaeder sind in der  $ab$ -Ebene kanten- und in  $c$ -Richtung flächenverknüpft (Abb. 3.11 Mitte). In direkter Umgebung der Ca-Atome finden sich jeweils drei Sn- und Zn-Atome, die heteroatomar ein trigonales Prisma aufspannen. Die Prismen sind in der Schicht kantenverknüpft und zwischen den Schichten um  $60^\circ$  verdreht.

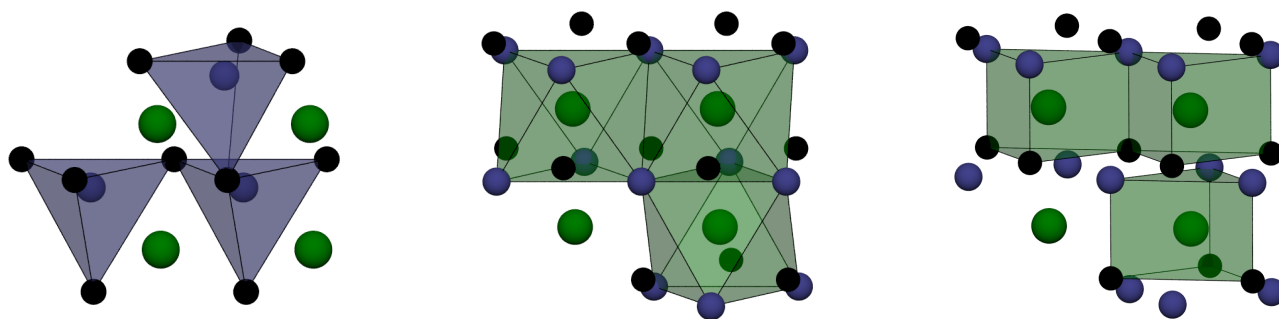


Abb. 3.11.: Strukturfragmente und Polyeder in  $\text{CaZnSn}$  (grün: Ca, schwarz: Zn, blau: Sn); links: tetraedrische Koordination von Zinn; Mitte: Oktaeder um Ca-Atome; rechts: trigonal-prismatische Koordination der Ca- durch drei Sn- und drei Zn-Atome.

#### 3.2.1.4 $\text{YZnSn}$ , $\text{LaZnSn}$ und $\text{SrGaSn}$

Im Folgenden werden die Kristallstrukturen der Verbindungen  $\text{YZnSn}$ ,  $\text{LaZnSn}$  [349] und  $\text{SrGaSn}$  [357] vorgestellt, die im YPtAs-Typ kristallisieren [340]. Die Raumgruppe ist  $P6_3/mmc$  (Nr. 194). Die Elementarzelle ist im Vergleich zum  $\text{LiGaGe}$ -Typ entlang der  $c$ -Richtung verdoppelt, was auch eine Aufspaltung der Punktlage des Erdalkali-/Seltenerdmetallatoms zur Folge hat. Abbildung 3.12 stellt die Elementarzellen der drei Verbindungen dar. Es ist ersichtlich, dass die  $c$ -Achse vom  $\text{YZnSn}$  bis zum  $\text{SrGaSn}$  anwächst, während der Gitterparameter  $a$  nahezu konstant bleibt und sich damit  $c/a$  erhöht. Die Verlängerung der  $c$ -Achse hat auch einen Einfluss auf den Bindungscharakter zwischen den benachbarten Zn- bzw. Ga-Atomen. Der Abstand der Zn-Atome untereinander ( $d(\text{Zn-Zn}) = 2,911\ \text{\AA}$ ) der Verbindung  $\text{YZnSn}$  liegt im Bereich der Bindungslänge in metallischem Zink ( $r(\text{Zn}; \text{KZ} = 12) = 1,394\ \text{\AA}$ ) [358], was die Annahme einer Zn-Zn-Bindung rechtfertigt. Im Falle von  $\text{LaZnSn}$  und  $\text{SrGaSn}$  sind die Abstände deutlich größer und somit der Bindungscharakter schwächer, was in den Grafiken durch das Fehlen eines Striches angedeutet ist. Die zweidimensional ausgedehnten, verzerrten Schichten aus Zn- und Sn-Sechsringen sind im YPtAs-Typ anders gestapelt als im NdPtAs- bzw.  $\text{LiGaGe}$ -Typ. Sie ähneln denen im  $\text{LiGaGe}$ -Typ vom Ursprung bis  $(0\ 0\ 1/2)$ , jedoch sind die Zn- und Sn-Atomlagen in der zweiten Schicht vertauscht. Die darauf folgenden beiden Schichten sind invertiert, woraus eine deutliche Vergrößerung des Abstandes zwischen der zweiten und dritten Schicht in der Elementarzelle führt. Die Stapelfolge der Zn-Atome entspricht daher nicht wie

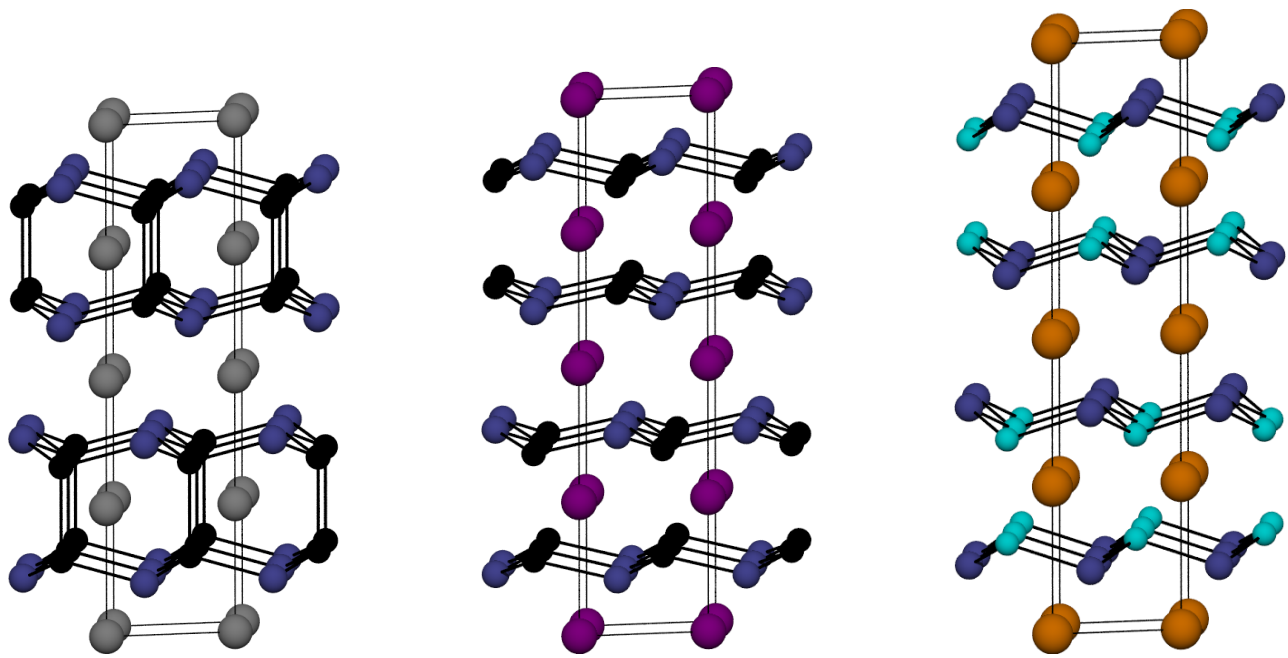


Abb. 3.12.: Kristallstrukturen der Verbindungen, Blickrichtung  $a$ -Achse; links: YZnSn; Mitte: LaZnSn; rechts: SrGaSn (grau: Y, violett: La, orange: Sr, schwarz: Zn, türkis: Ga, blau: Sn).

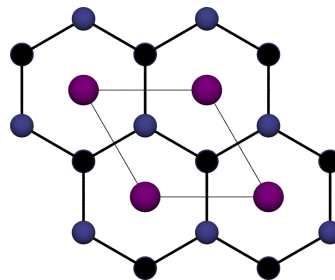


Abb. 3.13.: Kristallstruktur von LaZnSn (violett: La, schwarz: Zn, blau: Sn), Blickrichtung  $c$ -Achse.

bei CaZnSn der der hexagonal dichtesten Kugelpackung, also AB, sondern folgt dem Muster AABB. Der Blick in Richtung  $c$  (Abb. 3.13) zeigt die hexagonale Aufstellung der Elementarzelle und ist für die drei Vertreter fast gleich. Die Tabellen 3.5 und 3.6 fassen die Daten der drei Kristallstrukturen zusammen.

Tabelle 3.5.: Kristallographische Parameter von YZnSn, LaZnSn und SrGaSn [349, 357]

Verbindung	YZnSn	LaZnSn	SrGaSn
Kristallsystem	hexagonal		
Raumgruppe	$P6_3/mmc$ (Nr. 194)		
$Z$	4		
$a$ / Å	4,468(1)	4,588(1)	4,552
$c$ / Å	15,864(3)	17,044(2)	18,664
$c/a$	3,5506	3,7149	4,1002
$V$ / Å <sup>3</sup>	274,3(1)	310,71(2)	334,92
$\rho_{\text{cryst.}}$ / g/cm <sup>3</sup>	6,6115	6,9048	5,4743

Tabelle 3.6.: Atomparameter von YZnSn, LaZnSn und SrGaSn [349, 357]

Atom	Wyckoff-Pos.	Lagesym.	$x/a$	$y/b$	$z/c$
Y1	2a	$\bar{3}m.$	0	0	0
Y2	2b	$\bar{6}m2$	0	0	$1/4$
Zn	4f	3m.	$1/3$	$2/3$	0,15824(5)
Sn	4f	3m.	$1/3$	$2/3$	0,61414(3)
La1	2a	$\bar{3}m.$	0	0	0
La2	2b	$\bar{6}m2$	0	0	$1/4$
Zn	4f	3m.	$1/3$	$2/3$	0,1507(4)
Sn	4f	3m.	$1/3$	$2/3$	0,6154(4)
Sr1	2a	$\bar{3}m.$	0	0	0
Sr2	2b	$\bar{6}m2$	0	0	$1/4$
Ga	4f	3m.	$1/3$	$2/3$	0,1617
Sn	4f	3m.	$1/3$	$2/3$	0,6162

Die Betrachtung der interatomaren Abstände zwischen Zn und Sn bzw. zwischen Ga und Sn in den Schichten liefert eine gute Übereinstimmung der drei Verbindungen.  $d(\text{Zn-Sn})$  beträgt für YZnSn 2,673 Å, für LaZnSn 2,716 Å und  $d(\text{Ga-Sn}) = 2,762$  Å für SrGaSn in der  $ab$ -Ebene. Der Abstand  $d(\text{Zn-Zn})$  entlang  $c$  unterscheidet sich hingegen und ist für LaZnSn (3,3849 Å) etwa 16 % länger als für YZnSn (2,9114 Å).  $d(\text{Ga-Ga})$  im SrGaSn liegt bei 3,2961 Å und ist somit ebenfalls deutlich größer als die Bindungslänge im Metall ( $r(\text{Ga}; \text{KZ} = 12) = 1,353$  Å) [358]. Der Abstand  $d(\text{Zn-Zn})$  ist im YZnSn nur 5,4 % länger als  $d(\text{Zn-Sn})$ . Durch die Stapelung AABB beträgt der interatomare Abstand der Sn-Atome untereinander für alle Verbindungen mehr als 4 Å. Dadurch ergibt sich eine trigonal-pyramidale Koordination für die Sn-Atome durch allseits eckenverknüpfte Zn-Atome (Abb. 3.14 links & rechts). Für die Zn-Atome im YZnSn wird

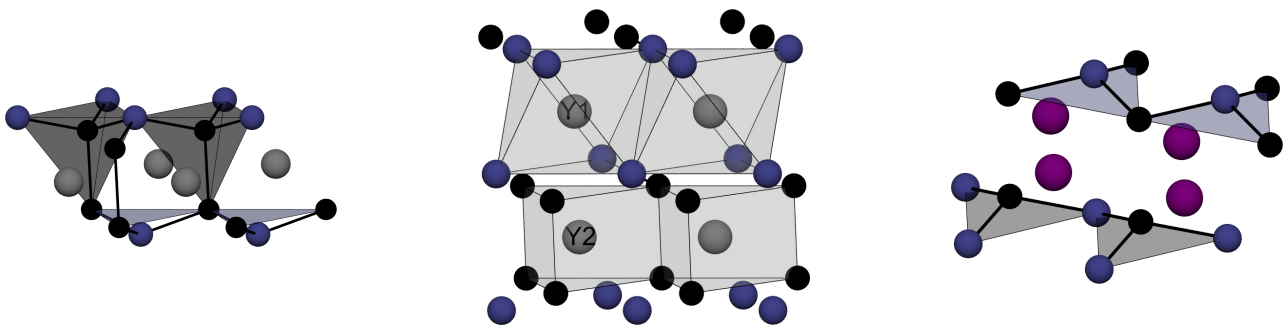


Abb. 3.14.: Strukturfragmente und Polyeder von YZnSn und LaZnSn (grau: Y, violett: La, schwarz: Zn, blau: Sn); links: tetraedrische Koordination von Zink ( $\text{KZ} = 3+1$ ) und trigonal-pyramidale Koordination von Zinn in der  $ab$ -Ebene; Mitte: Oktaeder um das Y1-Atom und trigonales Prisma um das Y2-Atom, rechts: trigonal-pyramidale Koordination von Zink in LaZnSn.

aufgrund der geringfügig längeren interatomaren Abstände die Umgebung als pseudotetraedrisch bestehend aus drei Sn-Atomen und einem Zn-Atom beschrieben ( $\text{KZ} = 3+1$ ), während die Zn- und Ga-Atome

in den anderen beiden Verbindungen trigonal-pyramidal koordiniert sind. Die beiden Seltenerd- oder Erdalkalimetallatompositionen auf zwei unterschiedlichen Wyckoff-Lagen zeichnen sich durch unterschiedliche Koordinationspolyeder aus (Abb. 3.14 Mitte). Beide Atomlagen haben eine Koordinationszahl von 6, jedoch wird *2a* oktaedrisch von Sn- und *2b* trigonal-prismatisch von Zn-Atomen umgeben. Die Abstände in den Polyedern, die in der *ab*-Ebene kantenverknüpft sind, nehmen vom YZnSn bis zum SrGaSn ebenfalls zu und liegen im Bereich von 2,962 bis 3,408 Å. Die zweite Koordinationssphäre besteht aus jeweils sechs Atomen des anderen Elements mit gleichem Polyeder mit Abständen von 3,362 bis 4,002 Å.

### 3.2.1.5 EuZnSn

Einen Sonderfall unter den beschriebenen Strukturen stellt die von EuZnSn [349, 359] dar, das im TiNiSi-Typ kristallisiert [343]. Während bisher alle hier diskutierten Verbindungen ein hexagonales Kristallsystem aufweisen, liegt bei EuZnSn eine orthorhombische Elementarzelle mit verdoppelter *a*-Achse und die Raumgruppe *Pnma* (Nr. 62) vor. Die Atome besetzen Wyckoff-Positionen 4c. Die Betrachtung der Umgebung der Sn- und Zn-Atome zeigt, dass im Vergleich zum TiNiSi der Tetraeder in eine Richtung aufgeweitet ist. Der Abstand zwischen den benachbarten Atomen in Richtung *a* ist länger, was eine Änderung des Bindungscharakters zur Folge hat. Streng genommen kristallisiert EuZnSn somit nicht in dem TiNiSi-Typ und seine Struktur sollte daher als eigenständiger Typ angesehen werden [338]. In Abbildung 3.15 ist eine erweiterte Elementarzelle dargestellt, wobei die weitere Bindung gestrichelt angedeutet wurde. Die Elementarzelle mit Blickrichtung *a* (Abb. 3.15 rechts) illustriert die aus Sechsringen aufgebauten hexagonalen Schichten mit alternierenden Zn- und Sn-Atomen im orthorhombischen Kristallsystem. Die Verschiebung der Eu-Atome der Punktlage 4c ist ersichtlich. Die Tabellen 3.7 und 3.8 geben wesentliche Strukturinformationen aus der Literatur wieder.

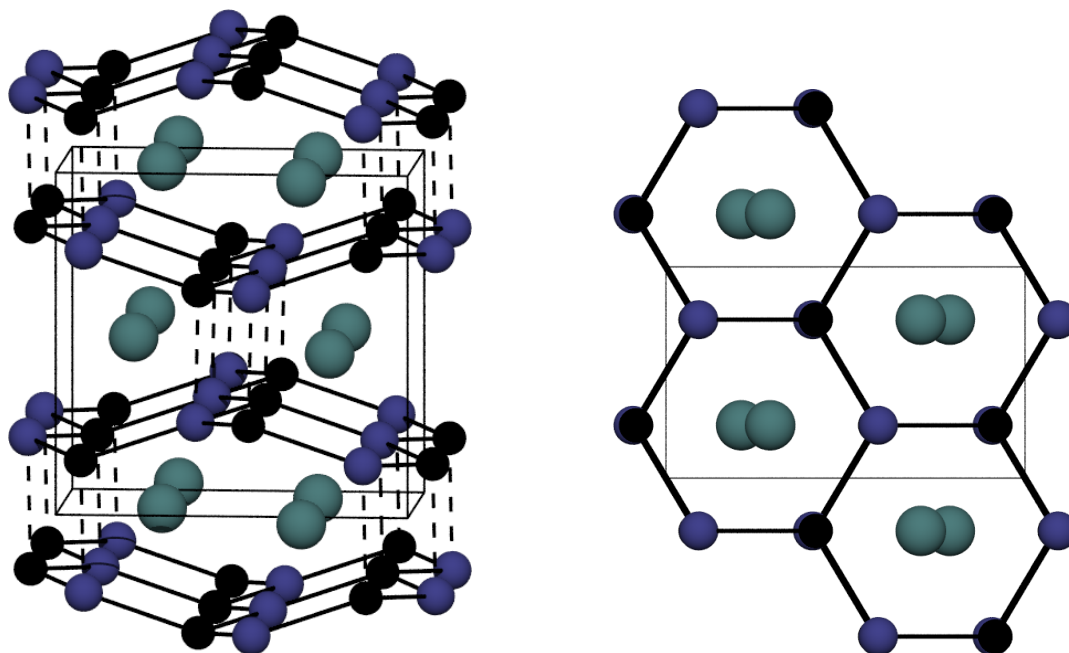


Abb. 3.15.: Kristallstruktur von EuZnSn (türkis: Eu, schwarz: Zn, blau: Sn); links: Blickrichtung *a*-Achse; rechts: Blickrichtung *c*-Achse.

Tabelle 3.7.: Kristallographische Parameter von EuZnSn [359]

Verbindung	EuZnSn
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i> (Nr. 62)
<i>Z</i>	4
<i>a</i> / Å	7,894(1)
<i>b</i> / Å	4,767(1)
<i>c</i> / Å	8,079(1)
<i>c/a</i>	1,0234
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	304,02(8)
$\rho_{\text{cryst.}}$ / g/cm <sup>3</sup>	7,34187

Tabelle 3.8.: Ortsparameter von EuZnSn [359]

Atom	Wyckoff-Pos.	Lagesym.	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
Eu	4 <i>c</i>	.m.	0,9972(1)	1/4	0,70968(9)
Zn	4 <i>c</i>	.m.	0,1780(2)	1/4	0,0829(3)
Sn	4 <i>c</i>	.m.	0,2922(2)	1/4	0,4085(2)

Die Koordinationspolyeder der Eu-, Zn- und Sn-Atome sind in Abbildung 3.16 dargestellt. Der interatomare Abstand  $d(\text{Zn-Sn})$  beträgt  $\sim 2,78$  Å in der Ebene und in Richtung  $a = 3,046$  Å (+9,6 %), was nur geringfügig länger als der berechnete Abstand zwischen Zn und Sn in einer Legierung ist [358]. Es könnten daher zwei Koordinationspolyeder für die Zn-Atome erwartet werden, zum einen eine trigonal-pyramidale mit Koordinationszahl drei und zum anderen eine pseudotetraedrische Umgebung mit KZ = 4 (Abb. 3.16 links). Aufgrund der starken Verzerrung der Schichten liegt hier jedoch eine trigonal-pyramidale Umgebung vor. Das Seltenerdmetallatom ist oktaedrisch (KZ = 6) sowohl von Zn- im Abstand von 3,225 - 3,6474 Å als auch von Sn-Atomen im Abstand von 3,320 - 3,483 Å umgeben. Die stark verzerrten Oktaeder sind in Richtung  $a$  flächen- und in der  $bc$ -Ebene kantenverknüpft.

Abb. 3.16.: Strukturfragmente und Polyeder von EuZnSn (türkis: Eu, schwarz: Zn, blau: Sn); links: trigonal-pyramidale Koordination in der  $ab$ -Ebene, rechts: oktaedrische Koordinationen von Eu.

Einen besseren Blick auf die Koordination der Zn-Atome und damit indirekt auf den Grad der Verzerrung der Struktur von EuZnSn liefert Abbildung 3.17. Die Zn-Atome sind aus dem Zentrum des Tetraeders verschoben. Durch den größeren Abstand zwischen den Zn- und den Sn-Atomen in  $a$ -Richtung wird das

Tetraeder verzerrt. Innerhalb der Pseudoschicht sind die Polyeder kanten-, sonst eckenverknüpft (Abb. 3.17 rechts).

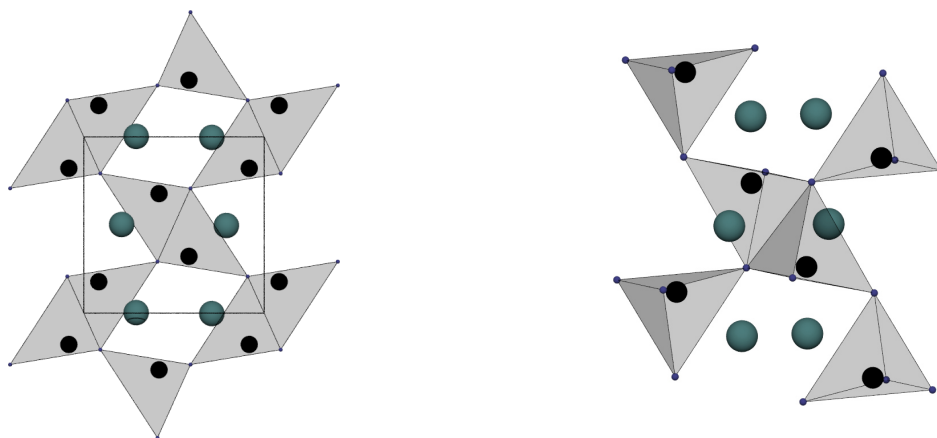


Abb. 3.17.: Kristallstruktur mit Tetraedern des Zinks im  $\text{EuZnSn}$  (türkis: Eu, schwarz: Zn, blau: Sn); links: Blick in  $b$ , rechts: Verknüpfung der Polyeder.

---

### 3.2.2 $A\text{ZnSn}$ ( $A$ : Ca, Y, La, Eu, Yb) und $\text{SrGaSn}$

---

#### 3.2.2.1 Allgemeines

---

Eine wichtige Klasse der in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen hat die Verhältnisformel  $A\text{ZnSn}$  ( $A$  - Ca, Y, La, Eu, Yb). Weiterhin wurde dazu isotypes  $\text{SrGaSn}$  dargestellt und thermoelektrisch charakterisiert. Diese Verbindungen sind in der Literatur bereits bezüglich ihrer Struktur beschrieben worden. Im Fokus stand die vollständige thermoelektrische Charakterisierung. Weiterhin wurden temperaturabhängige Strukturuntersuchungen durchgeführt, um die physikalischen Eigenschaften besser verstehen zu können.

---

#### 3.2.2.2 Synthese und Verdichtung

---

Die Verbindungen  $\text{CaZnSn}$  und  $\text{SrGaSn}$  wurden im Widerstandsrohrföfen, wie in den Kapiteln 2.2.1 und 2.2.2.1 beschrieben, dargestellt [355]. Die Einwaagen und Syntheseparameter finden sich im Anhang, Tabellen A.2 und A.3. Die Elemente (Anhang Tabelle A.1) wurden in einem Tantal-Tiegel gemäß des Temperaturprogramms 2.8 bei  $875^\circ\text{C}$  umgesetzt. Die Versuche, die Verbindungen  $\text{YZnSn}$ ,  $\text{LaZnSn}$ ,  $\text{EuZnSn}$  und  $\text{YbZnSn}$  im Widerstandsrohrföfen aus den Elementen herzustellen, führten zu mehrphasigen Produkten. Deshalb wurden diese Phasen bei höheren Temperaturen im Hochfrequenz-Induktionsofen, wie in Kapitel 2.2.2.3 beschrieben, aus den Elementen dargestellt. Die Synthesetemperaturen (ca.  $1600^\circ\text{C}$ ) wurden deutlich über den Schmelzpunkten der Elemente und der resultierenden Verbindung gewählt. Die Auslagerung der Proben erfolgte bei  $750^\circ\text{C}$  über drei Tage. Alle Produkte mit Erdalkalimetall-Anteil wurden unter Argonatmosphäre im Handschuhkasten gelagert. Produkte mit Seltenerdelement-Anteil konnten an Luft aufbewahrt werden, da keine Korrosion zu beobachten war. Die Synthesebedingungen sind im Anhang dargestellt (Tabelle A.3). Im Anschluss an die Synthese wurden alle Pulver durch FAST, wie in Kapitel 2.2.4 beschrieben, zu einem zylindrischen Formkörper mit 10 mm Durchmesser verdichtet. Die Temperaturen betrugen zwischen  $650$  und  $800^\circ\text{C}$ , der Druck entweder 50 oder 100 MPa und die Haltedauer 5



min. Die Parameter der Verdichtung sind dem Anhang A.4 zu entnehmen. Die Schmelzpunkte der Verbindungen wurden beim Sinterprozess berücksichtigt. Innerhalb der Erdalkalimetall-Gruppe wurden die Maximaltemperaturen der Sinterprozesse nur geringfügig variiert und die Heizraten und Haltezeiten gleich gewählt. Nach der Verdichtung und Politur mit feinem Korundpapier wurden für alle Verbindungen zylindrische Probenkörper erhalten. Tabelle A.5 des Anhangs fasst Maße, Massen und die daraus resultierenden geometrischen Dichten zusammen.

### 3.2.2.3 Röntgenographische Charakterisierung

Alle untersuchten Phasen wurden röntgenpulverdiffraktometrisch nach der Synthese sowie nach der Verdichtung untersucht. Für YbZnSn und EuZnSn wurden außerdem Messungen bei hohen Temperaturen vorgenommen. Sofern mehrere Phasen vorlagen, wurde deren Anteil quantifiziert. Abbildungen 3.18 und 3.19 zeigen die Diffraktogramme von CaZnSn und YbZnSn.

Die Rietveld-Anpassung der Diffraktogramme von CaZnSn und YbZnSn, die mit dem LiGaGe-Typ kristallisieren, erfolgte unter Verfeinerung der Gitterparameter  $a$  und  $c$  und der Ortsparameter  $z$ . Die Kristallstrukturdaten aus der Literatur dienten dabei als Startpunkt [353, 355] und die Strukturen wurden bis zu möglichst geringen Residuen verfeinert. In Abbildung 3.18 sind die experimentellen und berechneten Diffraktogramme von CaZnSn dargestellt. Die Differenzkurve weist keine signifikanten Abweichungen

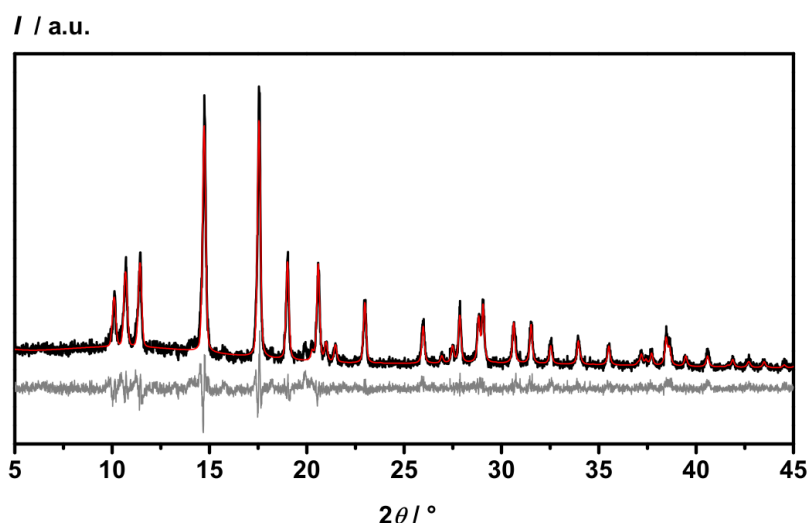


Abb. 3.18.: Pulverdiffraktogramm von CaZnSn (schwarz: beobachtet, rot: berechnet, grau: Differenz).

auf. Kleine Fremdreﬂexe im Bereich um  $15^\circ$  und  $20^\circ$   $2\theta$  wurden beobachtet und konnten nicht identiﬁziert werden. Diese traten bei allen Proben unabhängig von den Synthesebedingungen auf. Die verfeinerten Parameter werden in Tabelle 3.9 mit den Literaturdaten verglichen. Sowohl die Gitter- als auch die Ortsparameter sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.

Für YbZnSn wurden drei Diffraktogramme aufgenommen. Abbildung 3.19 stellt die Auswertung nach der Synthese im Hochfrequenz-Induktionsofen, nach der Auslagerung und nach der Verdichtung dar. Zunächst wurde ein inhomogenes Pulver erhalten. Die Zielphase wurde mit einem Anteil von ca. 75 % gebildet. Nicht umgesetzte Ausgangsstoffe konnten detektiert werden. Elementares Zinn lag zu 19 % und elementares Zink zu 7 % vor, überschüssiges Ytterbium konnte nicht nachgewiesen werden. Die Betrachtung der Differenzkurve zeigt keine weiteren Reﬂexe, die nicht zugeordnet werden konnten. Nach der Auslagerung



Tabelle 3.9.: Vergleich der kristallographischen Parameter von CaZnSn mit den Literaturwerten (vgl. Tabellen 3.3/3.4) [355].

	Literatur	eigene Arbeit		Literatur	eigene Arbeit
$a / \text{\AA}$	4,655(1)	4,646(1)	Atom	$z/c$	$z/c$
$c / \text{\AA}$	7,628(3)	7,607(1)	Ca	0,2470(8)	0,244(6)
Strahlung		Mo- $K_{\alpha,1}$	Zn	0,0518(5)	0,058(5)
$R_{\text{exp}} / \%$		7,08	Sn	0,4670	0,477(5)
$R_{\text{wp}} / \%$		10,21			
$R_p / \%$		8,09			
$GoF$		1,44			

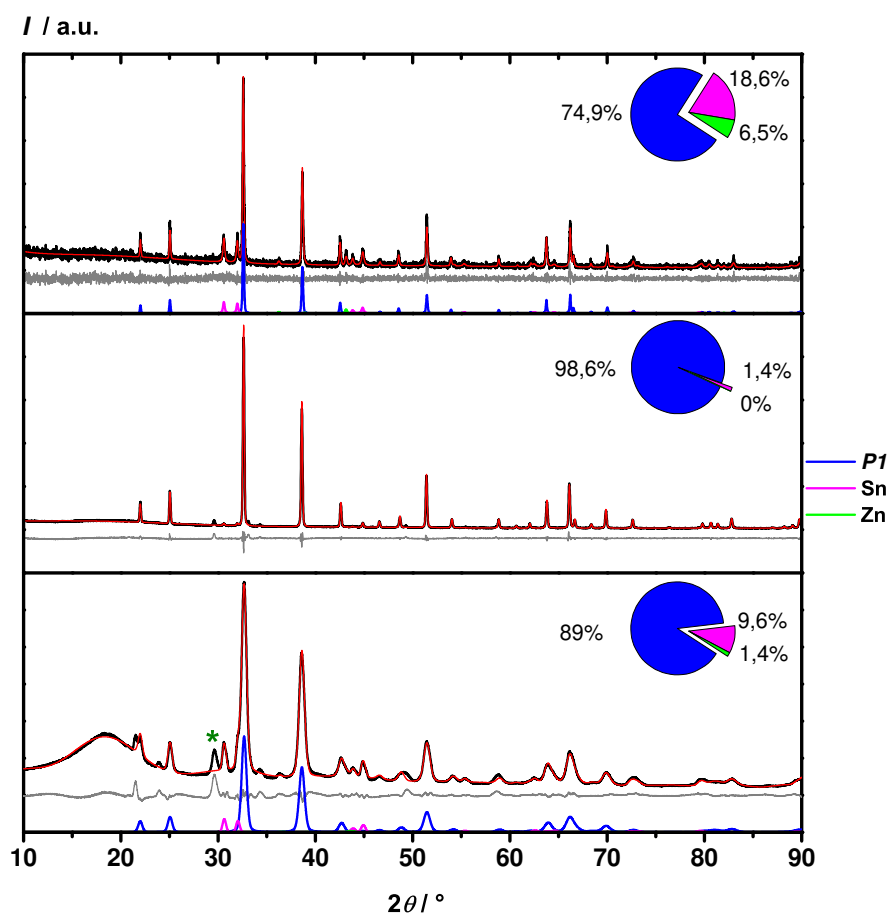


Abb. 3.19.: Pulverdiffraktogramme von YbZnSn (schwarz: beobachtet, rot: berechnet, grau: Differenz); berechnete Reflexlagen von YbZnSn (blau), Zinn (rosa), Zink (grün); oben: nach Vorbehandlung im Hochfrequenz-Induktionsofen; Mitte: nach Auslagerung; unten: nach Verdichtung.

lag das gewünschte Produkt nahezu phasenrein vor (1,4 % Zink). Außer drei schwachen Fremdreflexen bei  $28^\circ$ ,  $34^\circ$  und  $36^\circ 2\theta$  konnten keine weiteren Reflexe identifiziert werden, die auf Nebenphasen hinweisen würden (Abbildung 3.19 Mitte). Die Untersuchung des verdichteten Formkörpers jedoch zeigte wiederum Zinn mit einem Anteil von knapp 10 %, jedoch keine Zunahme des Zink-Anteils (Abbildung 3.19 unten).

Grund dafür könnte beispielsweise Verdampfen von Zink während des Sintervorgangs sein, was durch die Verringerung der Temperatur bei zukünftigen Experimenten vermieden werden könnte.

In den Tabellen 3.10 und 3.11 werden die verfeinerten Gitter- und Ortsparameter der Probe nach der Synthese, nach der Auslagerung und nach der Verdichtung mit den Literaturwerten verglichen. Die für beide

Tabelle 3.10.: Vergleich der kristallographischen Parameter von YbZnSn mit den Literaturwerten (vgl. Tabelle 3.3) [353].

	Literatur	eigene Arbeit		
		Synthese	Auslagerung	Verdichtung
$a$ / Å	4,649(1)	4,648(1)	4,658(1)	4,656(1)
$c$ / Å	7,476(1)	7,485(1)	7,470(1)	7,449(1)
Strahlung			Cu- $K_{\alpha,1}$	
$R_{\text{exp}}$ / %		22,03	3,98	1,21
$R_{\text{wp}}$ / %		21,59	8,22	7,14
$R_{\text{p}}$ / %		16,41	6,09	4,66
$GoF$		0,98	2,07	5,90

Tabelle 3.11.: Vergleich der Ortsparameter  $z/c$  von YbZnSn mit den Literaturwerten (vgl. Tabelle 3.4) [353].

Atom	Literatur	eigene Arbeit		
	$z/c$	Synthese	Auslagerung	Verdichtung
Yb	$1/4$	$1/4$	$1/4$	$1/4$
Zn	0,0619(8)	0,06(3)	0,062(2)	0,055(4)
Sn	0,4778(5)	0,47(2)	0,473(2)	0,474(4)

Verbindungen ermittelten Parameter stimmen sehr gut mit den Literaturwerten überein. Der Gütewert der Anpassung des nach der Verdichtung aufgenommenen Diffraktogramms ist vergleichsweise hoch.

Für CaZnSn wurde bereits früher mit Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie gezeigt, wie sich die Kristallstruktur mit der Temperatur ändert [36, 37]. Die Struktur wandelt sich in den ZrBeSi-Typ um. Da YbZnSn sprunghafte Änderungen einiger physikalischer Eigenschaften aufweist (vgl. Kap. 3.2.2.4), wurde auch für diese Verbindung eine Phasenumwandlung erwartet. Daher wurde die Probe mit Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht (Mo  $K_{\alpha,1}$ -Strahlung). Dazu wurde die Probe bis auf 600 °C erhitzt. In 50 °-Schritten wurden Diffraktogramme aufgenommen. Im Bereich von 400 - 500 °C wurde alle 20° gemessen. Anschließend wurde auf 400 °C abgekühlt. Die Reflexe sind in Abbildung 3.20 gegen den Winkel  $2\theta$  aufgetragen. Bis 500 °C verschieben sich die Reflexe zu kleineren Winkeln, weil die Gitterparameter mit  $T$  steigen. Weiterhin nimmt die Intensität des Reflexes bei 13,6°  $2\theta$  zu. Ein weiterer Reflex taucht ab 440 °C bei 17,1° auf. Ab 400 °C tauchen vier Reflexe bei 15,2, 17,1, 17,6 und 24,8°  $2\theta$  auf, die zwischen 500 - 600 °C verschwinden die beim Abkühlen reversibel wieder auftreten. Der Reflex bei 13,6° verschwand nicht während der Erwärmung, konnte aber ebenfalls nicht zugeordnet werden. Alle erhaltenen Diffraktogramme

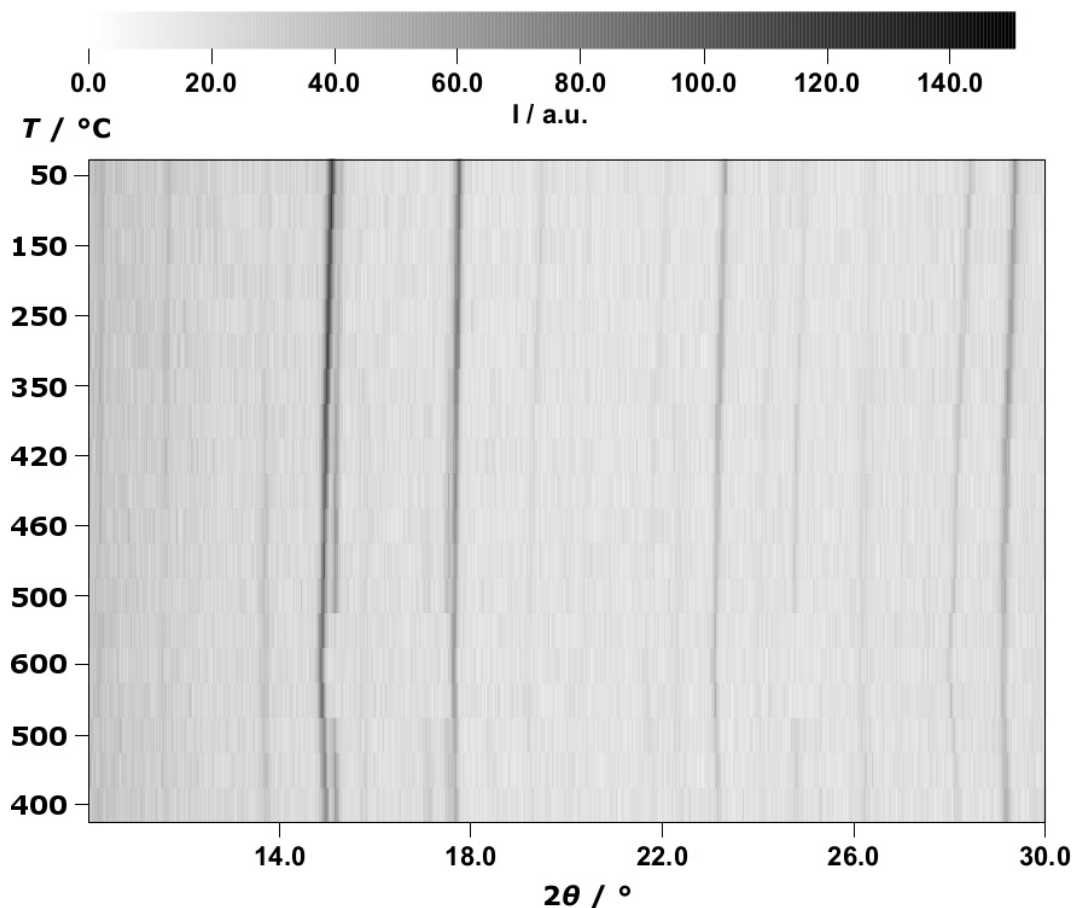


Abb. 3.20.: HT-XRD-Untersuchungen an YbZnSn (von oben: Heizen von 50 °C auf 600 °C, dann Abkühlen von 600 °C auf 400 °C).

werden mit der Rietveld-Methode unter Verwendung der literaturbekannten Kristallstruktur angepasst. Freigegeben wurden die Gitter- und Ortsparameter  $z/c$  der Zn- und Sn-Atome. Abbildungen 3.21 und 3.22 zeigen eine Auswahl an Diffraktogrammen. Um die Fremdreﬂexe hervorzuheben, wurden sie in allen Diffraktogrammen gekennzeichnet. Der Fremdreﬂex bei  $15^\circ$ , der in Abbildung 3.19 mit einem anderen Reﬂex überlagert ist, wird mit steigendem  $T$  intensiver. Das mittlere Diffraktogramm (Abbildung 3.21), das bei 400 °C während des Erwärmens aufgenommen wurde, weist zusätzlich die bereits erwähnten Reﬂexe auf. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur auf 600 °C verschwinden sie vollständig. Zwei weitere Reﬂexe bei  $13,6$  und  $32,7^\circ$  wurden detektiert. Der Reﬂex bei  $32,7^\circ$  verschwindet beim Kühlen auf  $550^\circ\text{C}$  wieder, während der bei  $13,6^\circ$  verbleibt. Das untere Diffraktogramm in Abbildung 3.22 wurde bei  $400^\circ\text{C}$  während des Kühlvorgangs aufgenommen und weist analog zu der Messung beim Heizen die vier Fremdreﬂexe und zusätzlich den bei  $13,6^\circ$  auf. Da die Zuordnung der Fremdreﬂexe zu bekannten Verbindungen nicht möglich war, ist grundsätzlich denkbar, dass eine reversible polymorphe Phasenumwandlung von YbZnSn stattgefunden hat oder dass eine Nebenphase geschmolzen ist. Vermutlich liegt bei Raumtemperatur eine abgeschreckte metastabile Hochtemperaturphase (LiGaGe-Typ) vor. Beim Heizen entstand die thermodynamisch stabile Tieftemperaturphase mit niedrigerer Symmetrie, die sich bei Temperaturen oberhalb  $400^\circ\text{C}$  in die Hochtemperaturphase umwandelt.

Die ermittelten Gitterparameter, das Zellvolumen und die relativen Dichten bezogen auf  $\rho_0$  ( $50^\circ\text{C}$ ) =  $8,548 \text{ g/cm}^3$  sind in Abbildung 3.23 gegen die Temperatur aufgetragen. Wie erwartet nehmen mit steigender

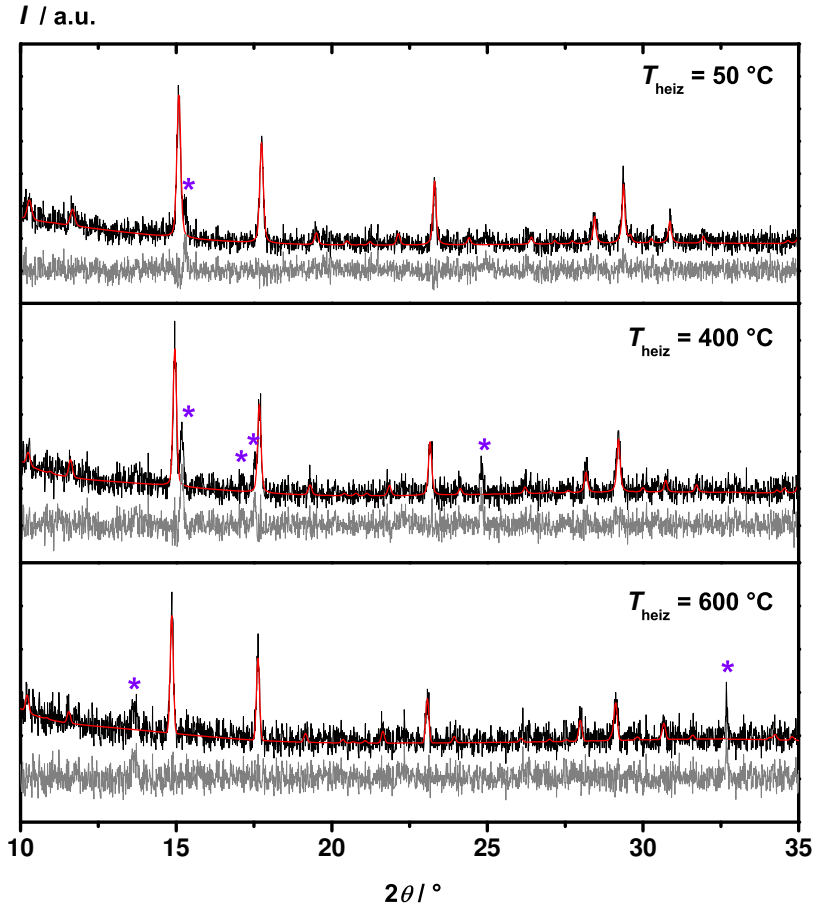


Abb. 3.21.: Pulverdiffraktogramme von YbZnSn während des Heizens, Zielphase in blau; oben: bei 50 °C; Mitte: bei 400 °C; unten: bei 600 °C.

Temperatur die Gitterparameter und somit das Zellvolumen zu. Wie bei CaZnSn ändern sich für YbZnSn  $a$  nur geringfügig (um 0,025 Å) und  $c$  deutlich (um 0,17 Å). Zur Verdeutlichung wurden beide Gitterparameter in ein Diagramm mit einer Unterbrechung zwischen 4,67 und 7,43 Å aufgetragen. Weiterhin konnte aus der Änderung der Gitterparameter der Volumenausdehnungskoeffizient  $\gamma_{\text{cryst.}}$  ermittelt werden (Abbildung 3.24), der speziell für die Kompatibilität der Thermopaare eines thermoelektrischen Generators eine bedeutende Rolle spielt. Dieser liegt bei 50 °C bei  $\gamma(50\text{ °C})$   $6,9 \times 10^{-5} \text{ 1/K}$  und bei 600 °C bei  $\gamma(600\text{ °C})$   $3,9 \times 10^{-5} \text{ 1/K}$ .

Für die Strukturuntersuchung der Phasen YZnSn, LaZnSn, SrGaSn werden die Rietveld-Anpassungen der Diffraktogramme der drei Verbindungen, die mit dem LaPtAs-Typ kristallisieren, auf Basis der Literaturdaten durchgeführt [349, 357]. Die Gitterparameter und die Ortsparameter  $z_c$  von den Zn-/Ga- und Sn-Atomen wurden verfeinert. Zur Bewertung der Synthese- und Verdichtungsbedingungen wurden die Ergebnisse der Beugungsuntersuchungen verglichen. Die Diffraktogramme von YZnSn finden sich in Abbildung 3.25. Nach dem ersten Syntheseschritt im Hochfrequenz-Induktionsofen konnte bereits die Zielphase mit einem Anteil von 90,1 % gefunden werden, metallisches Zinn trat als Nebenphase mit einem Anteil von 9,9 % auf. Das Diffraktogramm weist zusätzlich mehrere Reflexe nicht identifizierter Phasen auf. Die anschließende Auslagerung führte zu dem einphasigen Produkt YZnSn. Die Verdichtung hatte keinen Einfluss auf die Zusammensetzung der Probe. Die Anpassung der Diffraktogramme ist in Abbildung

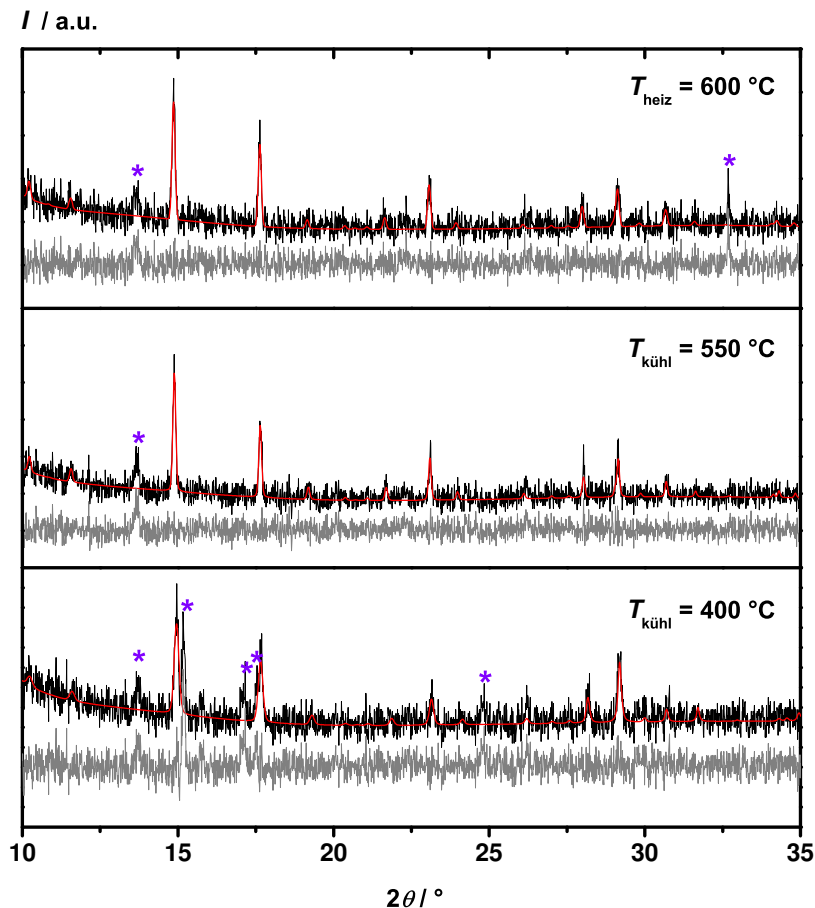


Abb. 3.22.: Pulverdiffraktogramme von YbZnSn während des Kühlens; oben: bei 600 °C; Mitte: bei 550 °C; unten: bei 400 °C.

3.25 dargestellt. Sowohl die Synthese als auch das anschließende Verdichten verliefen somit erfolgreich. Die Parameter der Rietveld-Anpassung wurden in den Tabellen 3.12 und 3.13 zusammengefasst. Sowohl die

Tabelle 3.12.: Vergleich der kristallographischen Parameter von YZnSn mit den Literaturwerten (vgl. Tabelle 3.5) [349].

	Literatur		eigene Arbeit	
		Synthese	Auslagerung	Verdichtung
$a$ / Å	4,468(1)	4,469(1)	4,471(1)	4,457(1)
$c$ / Å	15,864(3)	15,856(2)	15,879(1)	15,778(2)
Strahlung			Cu- $K_{\alpha,1}$	
$R_{\text{exp}}$ / %		21,51	3,96	1,62
$R_{\text{wp}}$ / %		24,78	7,77	8,88
$R_{\text{p}}$ / %		18,29	6,20	6,38
$GoF$		1,15	1,96	5,48

Gitterparameter als auch die Ortsparameter sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur und ver-

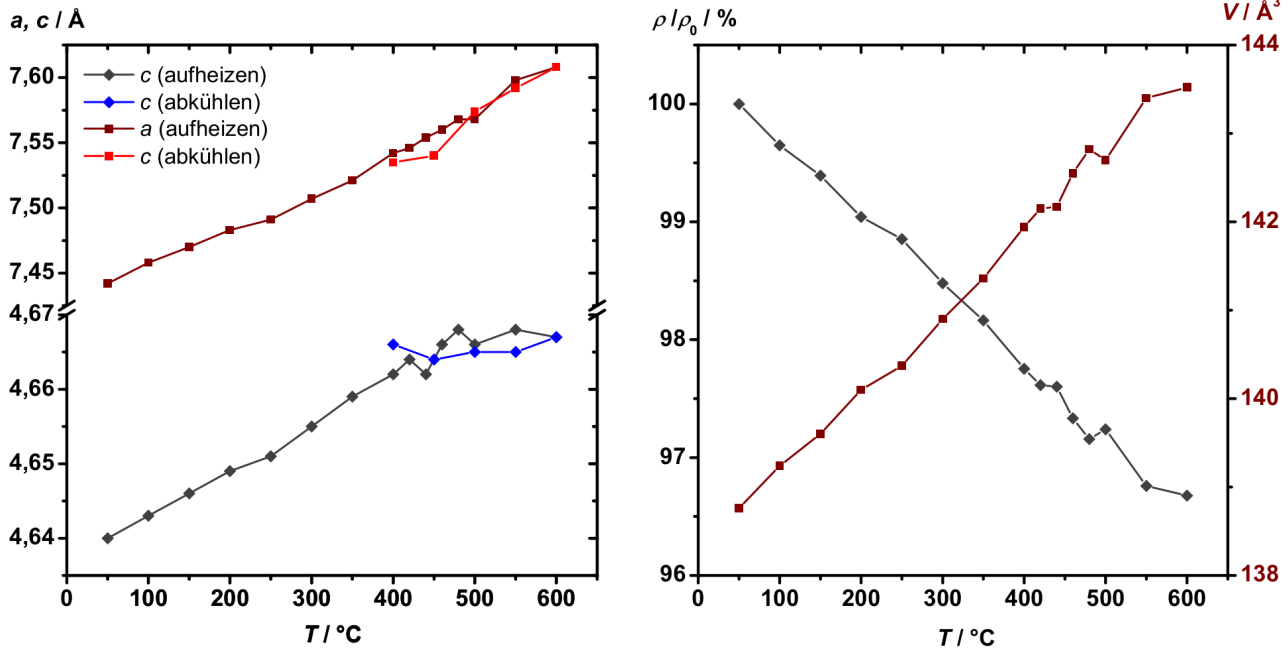


Abb. 3.23.: Abhängigkeit der Gitterparameter, des Zellvolumens und der Dichte von YbZnSn von der Temperatur; links: Gitterparameter  $a$  und  $c$ ; rechts:  $V$  und  $\frac{\rho}{\rho_0}$ .

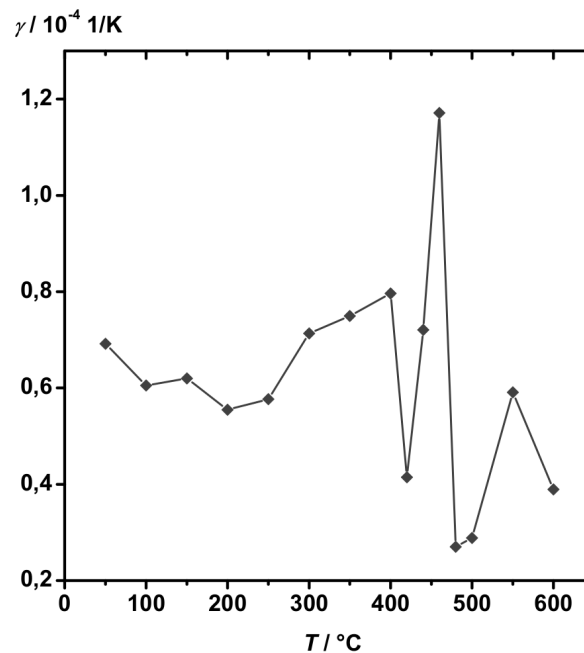


Abb. 3.24.: Mittels HT-Röntgenbeugung bestimmte Volumenausdehnungskoeffizienten  $\gamma$  von YbZnSn.

ändern sich während der Synthese und der Verdichtung nicht. Unter den gewählten Synthesebedingungen und Verdichtungsparametern führt die Synthese zu einer phasenreinen Probe von YZnSn.

Die Diffraktogramme der Verbindung LaZnSn wurden unter Vorgabe der Literaturdaten angepasst [349]. Abbildung 3.26 fasst die Ergebnisse grafisch zusammen. Die Probe wurde im Hochfrequenz-Induktionsofen phasenrein erhalten. Die Auslagerung und das Sintern führten zu keiner Veränderung der Probe. Die

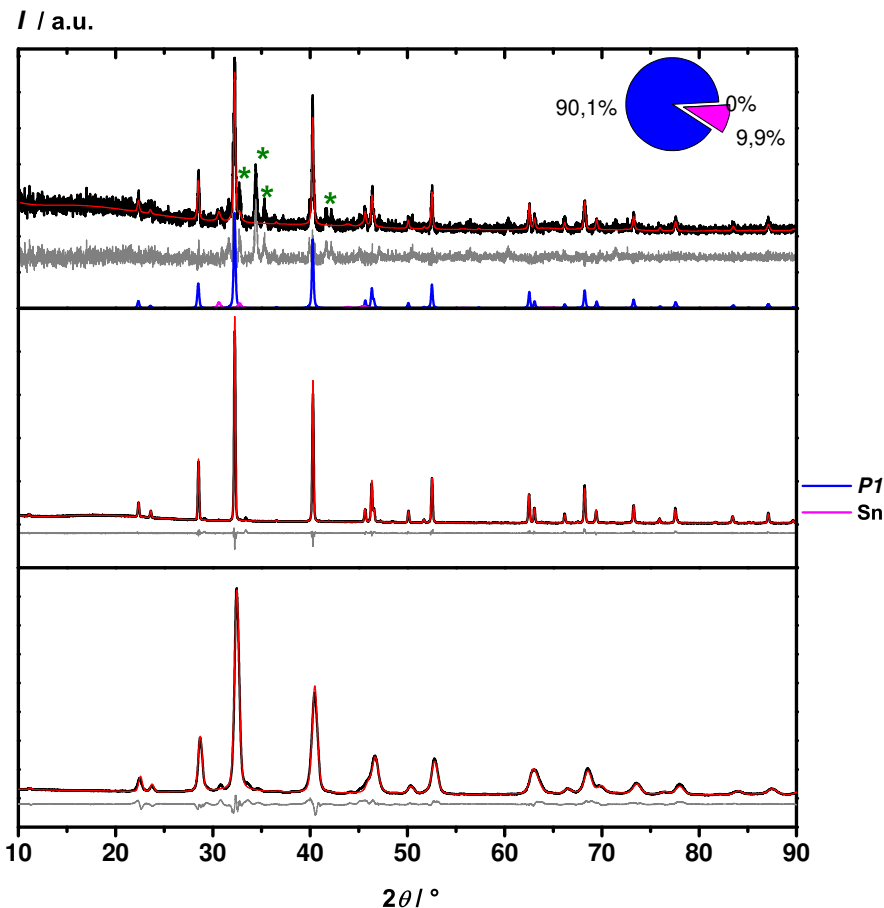


Abb. 3.25.: Pulverdiffraktogramme von YZnSn (schwarz: beobachtet, rot: berechnet, grau: Differenz); berechnete Reflexlagen von YZnSn (blau), Zinn (rosa); oben: nach Vorbehandlung im Hochfrequenz-Induktionsofen; Mitte: nach Temperaturbehandlung; unten: nach Verdichtung.

Tabelle 3.13.: Vergleich der Ortsparameter  $z/c$  von YZnSn mit den Literaturwerten (vgl. Tabelle 3.6) [349].

Atom	Literatur $z/c$	eigene Arbeit		
		Synthese $z/c$	Auslagerung $z/c$	Verdichtung $z/c$
Zn	0,1582(1)	0,153(1)	0,1583(2)	0,1546(2)
Sn	0,6141(3)	0,611(1)	0,6142(2)	0,6139(2)

ermittelten Parameter werden in den Tabellen 3.14 und 3.15 mit den Literaturwerten verglichen. Die Rietveld-Anpassungen der Diffraktogramme weisen eine gute Übereinstimmung mit Literaturwerten und gute Gütewerte im Bereich von eins auf. Die Synthese und Verdichtung der Probe führte zur gewünschten Phase LaZnSn.

Das Diffraktogramm der Verbindung SrGaSn wird in Abbildung 3.27 dargestellt. Die Synthese erfolgte ohne Zwischenschritte. Wegen der Luftempfindlichkeit der Sr-Verbindung konnte keine Reflexionsmessung durchgeführt werden. Die Auswertung erfolgte unter Vorgabe der bekannten Kristallstruktur [357]. Wegen der starken Absorption der Röntgenstrahlung war ein hoher Untergrund und ein schlechtes Reflex-

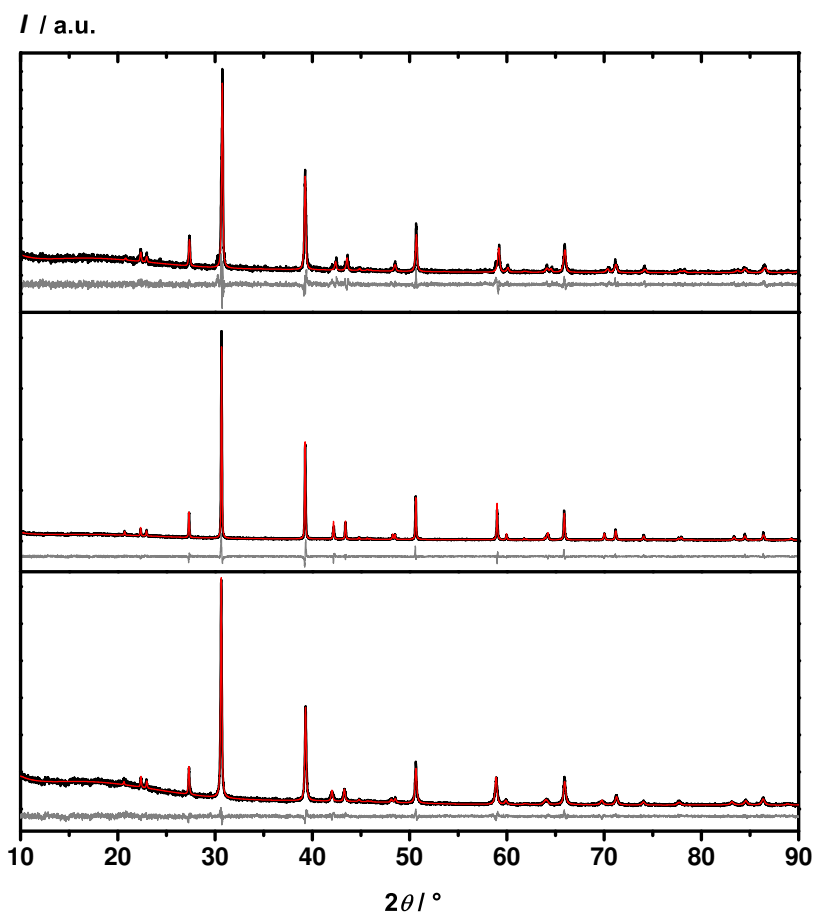


Abb. 3.26.: Pulverdiffraktogramme von LaZnSn (schwarz: beobachtet, rot: berechnet, grau: Differenz); oben: nach Vorbehandlung im Hochfrequenz-Induktionsofen; Mitte: nach Auslagerung; unten: nach Verdichtung.

Tabelle 3.14.: Vergleich der kristallographischen Parameter von LaZnSn mit den Literaturwerten (vgl. Tabelle 3.5) [349].

	Literatur	eigene Arbeit		
		Synthese	Auslagerung	Verdichtung
$a / \text{\AA}$	4,588(1)	4,578(1)	4,582(1)	4,578(1)
$c / \text{\AA}$	17,044(2)	17,020(2)	17,111(1)	17,179(1)
Strahlung			Cu- $K_{\alpha,1}$	
$R_{\text{exp}} / \%$		14,96	11,60	7,97
$R_{\text{wp}} / \%$		16,48	13,52	8,38
$R_{\text{p}} / \%$		12,42	10,32	6,33
$GoF$		1,10	1,17	1,05

/Rauschverhältnis zu beobachten. Das Diffraktogramm konnte erfolgreich angepasst werden und die Differenzkurve wies keine signifikanten Abweichungen auf.



Tabelle 3.15.: Vergleich der Ortsparameter  $z/c$  von LaZnSn mit den Literaturwerten (vgl. Tabelle 3.6) [349].

Atom	Literatur		eigene Arbeit	
	$z/c$	Synthese	Auslagerung	Verdichtung
Zn	0,1507(4)	0,1475(8)	0,1498(5)	0,1465(9)
Sn	0,6154(4)	0,6141(7)	0,6160(5)	0,6165(9)

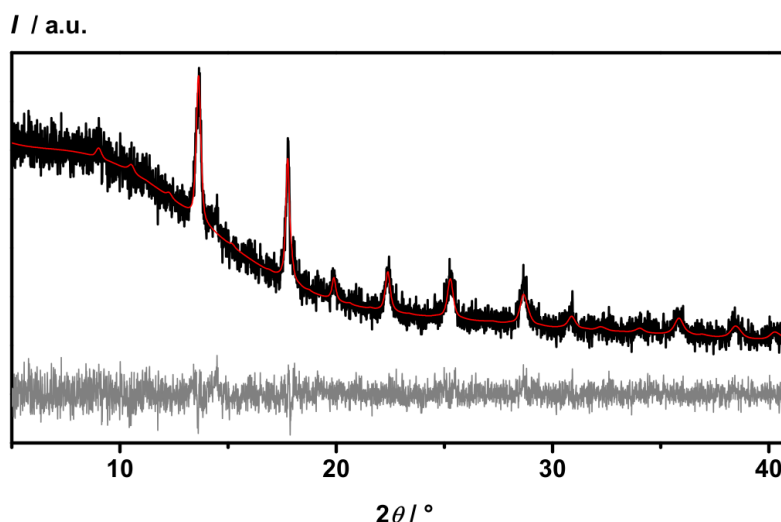


Abb. 3.27.: Pulverdiffraktogramm von SrGaSn (schwarz: beobachtet, rot: berechnet, grau: Differenz).

Im Folgenden werden die ermittelten Gitter- und Ortsparameter der Phase SrGaSn in Tabelle 3.16 mit den Literaturwerten verglichen. Sowohl die Gitter- als auch Ortsparameter der Verbindung weichen von

Tabelle 3.16.: Vergleich der kristallographischen Parameter von SrGaSn mit den Literaturwerten (vgl. Tabellen 3.5/3.6) [357].

	Literatur	eigene Arbeit
$a / \text{\AA}$	4,552	4,637(3)
$c / \text{\AA}$	18,664	18,36(2)
Strahlung		Mo- $K_{\alpha,1}$
$R_{\text{exp}} / \%$		5,33
$R_{\text{wp}} / \%$		5,32
$R_{\text{p}} / \%$		4,15
$GoF$		0,98

Atom	Literatur		eigene Arbeit	
	$z/c$		$z/c$	
Ga	0,1617		0,132(3)	
Sn	0,6162		0,630(2)	

den Literaturwerten ab. In Abbildung 3.28 ist zu sehen, dass die Schichten, die aus Ga- und Sn-Atomen aufgebaut sind, laut Literatur stark gewellt sein sollten, die hier ermittelten Parameter jedoch planare Schichten wie im ZrBeSi-Typ ergeben. Die Ordnung in den Schichten ist jedoch wie im YPtAs-Typ.

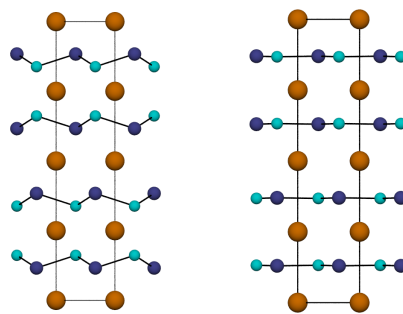


Abb. 3.28.: Vergleich der Kristallstrukturen von SrGaSn (orange: Sr, türkis: Ga, blau: Sn); links: Literatur, rechts: eigene Arbeit.

Die Probe von EuZnSn wurde nach der Synthese im Hochfrequenz-Induktionsofen, nach dem Auslagern und nach dem Verdichten röntgenographisch untersucht. Die erhaltenen Diffraktogramme wurden mit der Rietveld-Methode analysiert, wobei die Gitterparameter  $a$ ,  $b$  und  $c$  sowie die Ortsparameter  $x/a$  und  $z/c$  aller Lagen auf Basis der literaturbekannten Kristallstruktur verfeinert wurden [359]. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.29 dargestellt. Die Vorbehandlung im Hochfrequenz-Induktionsofen resultierte in der Bildung

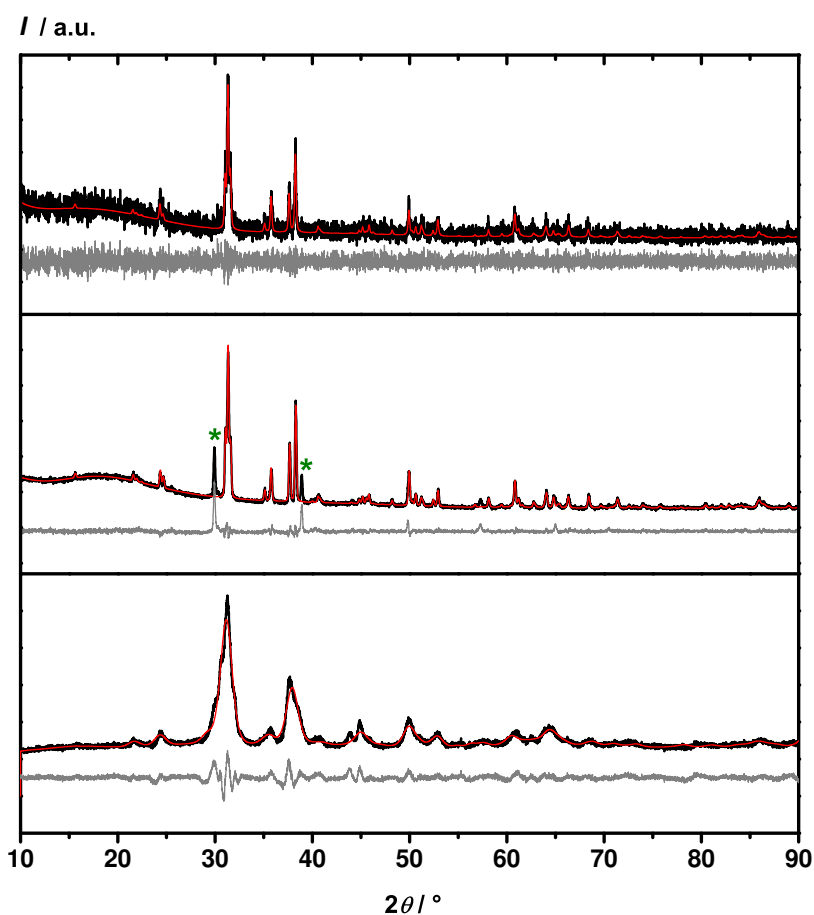


Abb. 3.29.: Pulverdiffraktogramme von EuZnSn (schwarz: beobachtet, rot: berechnet, grau: Differenz); oben: nach Behandlung im Hochfrequenz-Induktionsofen; Mitte: nach Auslagerung; unten: nach Verdichtung.

von EuZnSn als Hauptphase. Das Diffraktogramm, das nach der Auslagerung aufgenommen wurde, weist

zwei nicht identifizierbare Fremdreflexe bei  $29,94$  und  $39,9^\circ 2\theta$  auf. Da diese in den auf einem anderen Gerät gemessenen Hochtemperaturdiffraktogrammen nicht beobachtet wurden, sind sie vermutlich nicht auf die Probe zurückzuführen. Beide Diffraktogramme zeigen im Untergrund im Bereich von  $20^\circ 2\theta$  ein breites Maximum. Die Ursache dafür könnte ein amorpher Anteil der Probe sein. Das Diffraktogramm, das nach der Verdichtung aufgenommen wurde, weist so breite Reflexe auf, dass Fremdreflexe nicht identifiziert werden konnten. In den Tabellen 3.17 und 3.18 werden die verfeinerten Gitter- und Ortsparameter mit den Literaturwerten verglichen. Keine signifikanten Abweichungen konnten gefunden werden.

Tabelle 3.17.: Vergleich der kristallographischen Parameter von Tieftemperatur-EuZnSn mit den Literaturwerten (vgl. Tabelle 3.7) [359].

	Literatur		eigene Arbeit	
		Synthese	Auslagerung	Verdichtung
$a / \text{\AA}$	7,894(1)	7,902(3)	7,911(1)	7,942(6)
$b / \text{\AA}$	4,767(1)	4,772(2)	4,770(1)	4,752(3)
$c / \text{\AA}$	8,079(1)	8,087(3)	8,088(1)	8,150(5)
Strahlung			Cu- $K_{\alpha,1}$	
$R_{\text{exp}} / \%$		2,54	3,35	2,54
$R_{\text{wp}} / \%$		4,57	6,68	4,57
$R_{\text{p}} / \%$		3,37	3,63	3,37
$GoF$		1,80	2,00	1,80

Tabelle 3.18.: Vergleich der Ortsparameter von EuZnSn mit den Literaturwerten (vgl. Tabelle 3.8) [359].

Atom	Literatur				eigene Arbeit			
	$x/a$	$z/c$	$x/a$	$z/c$	$x/a$	$z/c$	$x/a$	$z/c$
Eu	0,9972(1)	0,7097(1)	0,999(6)	0,710(2)	0,999(1)	0,711(1)	0,970(1)	0,722(1)
Zn	0,1780(2)	0,0829(3)	0,177(5)	0,095(8)	0,175(1)	0,080(1)	0,185(2)	0,093(3)
Sn	0,2922(2)	0,4085(2)	0,294(3)	0,417(4)	0,292(1)	0,407(1)	0,331(2)	0,418(2)

Die Verbindung EuZnSn wurde mittels Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Das Beugungsbild wurde im Bereich von  $10$  bis  $30^\circ 2\theta$  aufgenommen. Die Temperatur wurde sukzessive von  $50^\circ \text{C}$  bis auf  $600^\circ \text{C}$  in  $50 \text{ K-}$  bzw.  $20 \text{ K-Schritten}$  erhöht. Im Anschluss wurde die Temperatur in  $50 \text{ K-Schritten}$  auf  $400^\circ \text{C}$  erniedrigt. Zwischen  $50^\circ \text{C}$  und  $490^\circ \text{C}$  ist keine Veränderung des Beugungsbildes zu beobachten. Lediglich durch die Ausdehnung der Elementarzelle mit steigendem  $T$  verschieben sich die Reflexe zu kleineren Winkeln. Bei  $510^\circ \text{C}$  tauchen bei  $14, 26,5$  und  $28,5^\circ 2\theta$  zusätzliche Reflexe auf. Zwischen  $530$  und  $600^\circ \text{C}$  gewinnen diese deutlich an Intensität, während die Reflexe von EuZnSn bei  $14,5, 16,5, 17, 27$  und  $27,5^\circ 2\theta$  verschwinden. Kühlt man wieder ab, zeigt sich, dass das Auftreten der Reflexe reversibel ist, was einen Phasenübergang bei  $530^\circ \text{C}$  vermuten lässt. Unterhalb  $500^\circ \text{C}$  liegt die bekannte Tieftemperaturmodifikation von EuZnSn vor. Oberhalb  $530^\circ \text{C}$  liegt eine bislang unbekannte Hochtemperaturphase

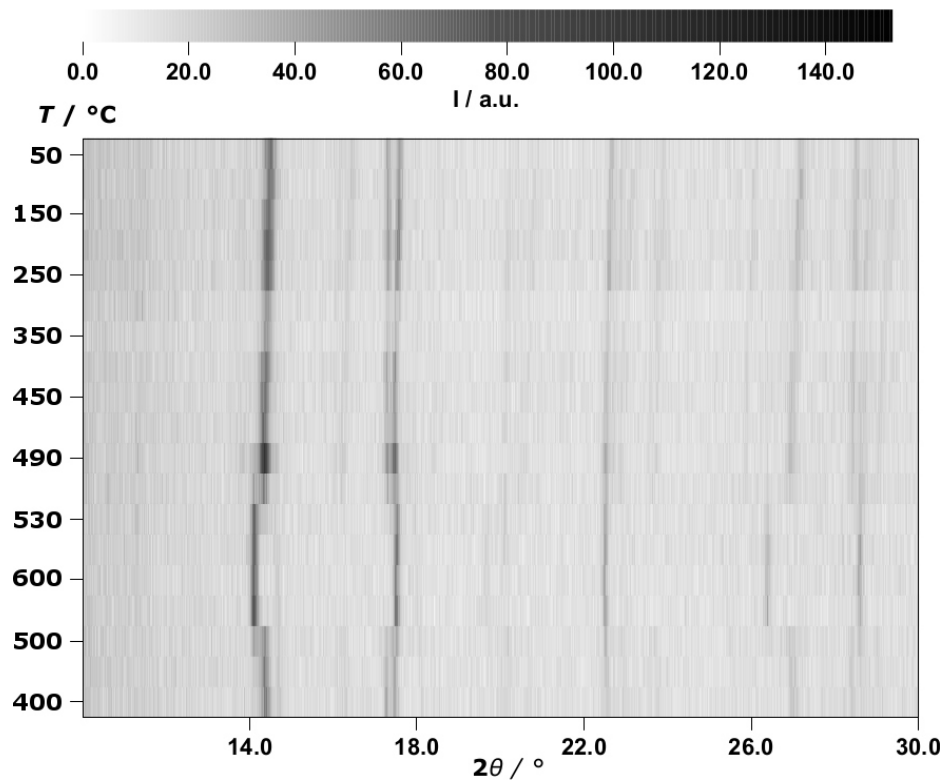


Abb. 3.30.: Zusammenfassung der HT-XRD-Untersuchung an EuZnSn.

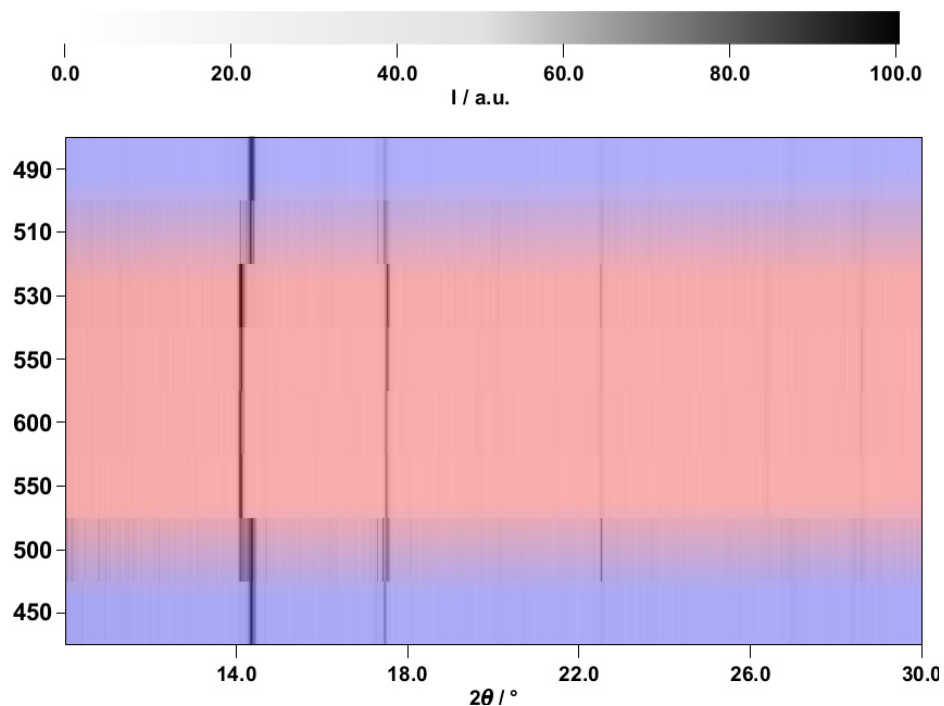


Abb. 3.31.: HT-Röntgenbeugung im Temperaturbereich von 430 bis 600 °C für EuZnSn; Tieftemperaturmodifikation blau, Hochtemperaturmodifikation rot, Übergangsbereich violett.

von EuZnSn vor. Das reflexarme Beugungsbild lässt auf eine höhersymmetrische Struktur schließen. Der Phasenübergang ist reversibel und damit enantiotrop. Die erhaltenen Diffraktogramme wurden mit der Rietveld-Analyse angepasst. Für die Tieftemperaturphase wurde die bekannte Kristallstruktur als Vorgabe

verwendet. Die Gitter- und Ortsparameter wurden verfeinert. Die Diffraktogramme, die bei 400 und 600 °C stellvertretend gemessen wurden, werden in Abbildung 3.32 gezeigt. Die Lage des Peaks bei 14° 2 $\theta$ , zu

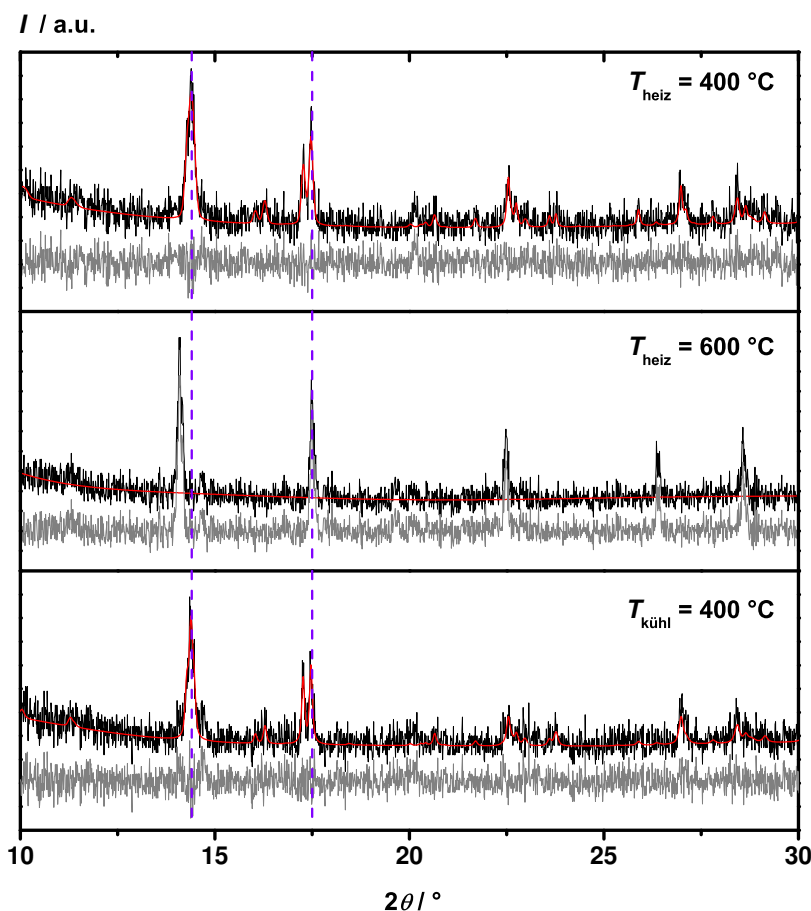


Abb. 3.32.: Hochtemperaturpulverdiffraktogramme von EuZnSn (schwarz: beobachtet, rot: berechnet, grau: Differenz).

dessen Intensität die sich überlagernden (112)-, (211)- und (202)-Reflexe beitragen, verschiebt sich deutlich, während der (013)-Reflex (ca. 18° 2 $\theta$ ) keine Verschiebung zeigt.

Die Gitterparameter, das Elementarzellvolumen und die Dichten der Verbindung in Abhängigkeit von der Temperatur wurden bestimmt. Alle Parameter sind in Abbildung 3.33 grafisch dargestellt. Zusätzlich wurde die relative Dichte bezogen auf  $\rho_0$  (50 °C) = 7,405 g/cm<sup>3</sup> gegen  $T$  aufgetragen. Die Dichte nimmt zwischen 50 °C und 520 °C um 3,3 % ab. Analog zu CaZnSn änderten sich  $a$  geringfügig (um 0,025 Å) und  $c$  deutlich (um 0,17 Å). Zur Verdeutlichung wurden beide Gitterparameter in ein Diagramm mit einer Unterbrechung zwischen 4,67 und 7,43 Å aufgetragen.

Weiterhin wurde aus der Änderung der Gitterparameter der Volumenausdehnungskoeffizient  $\gamma_{\text{cryst.}}$  ermittelt (Abbildung 3.34). Er beträgt bei 50 °C  $\gamma$  (50 °C) =  $9,2 \times 10^{-5}$  1/K und bei 500 °C  $\gamma$  (500°C) =  $1,24 \times 10^{-5}$  1/K.

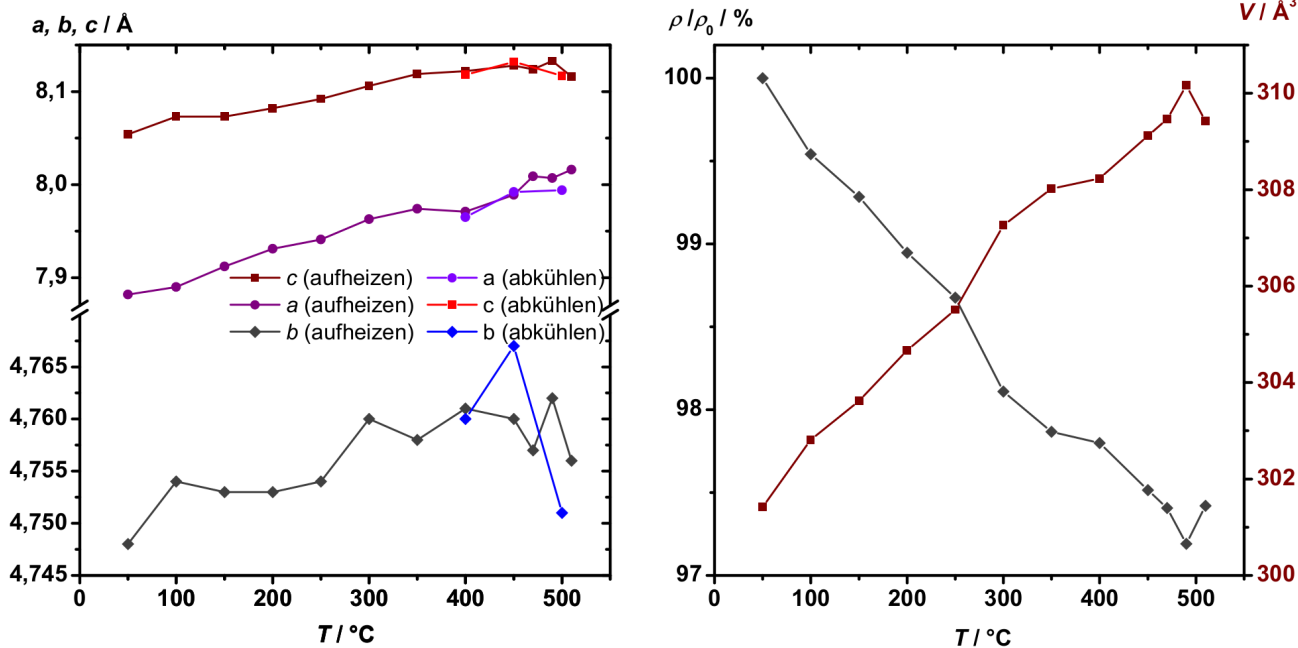


Abb. 3.33.: Abhängigkeit der Gitterparameter, des Zellvolumens und der Dichte von EuZnSn von der Temperatur; links: Gitterparameter  $a$  und  $c$ ; rechts:  $V$  und  $\frac{\rho}{\rho_0}$ .

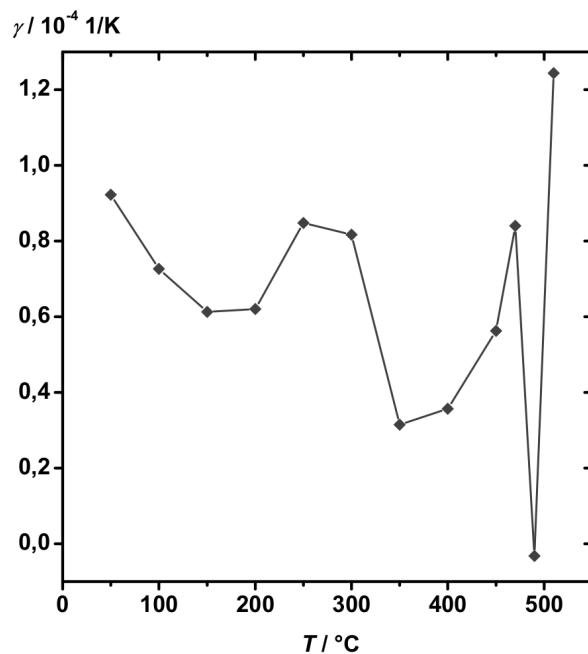


Abb. 3.34.: Mit Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie bestimmter Volumenausdehnungskoeffizient  $\gamma$  von EuZnSn.

#### 3.2.2.4 Thermoelektrische Eigenschaften

Nach der Verdichtung wurde die elektrische Leitfähigkeiten und die Seebeck-Koeffizienten von den Verbindungen in Form zylindrischer Sinterkörper temperaturabhängig bestimmt. Für YbZnSn, EuZnSn, YZnSn,

SrGaSn und LaZnSn wurde in 50 K-Schritten jeweils drei Messungen durchgeführt, für CaZnSn fünf Messungen in 20 K-Schritten. Die Heizraten betrugen 10 K/min und die Gradientenheizung wurde auf 50 K eingestellt. Die Ergebnisse der Messungen an den Verbindungen CaZnSn und YbZnSn, die im LiGaGe-/NdPtSb-Strukturtyp kristallisieren, sind in Abbildung 3.35 dargestellt.

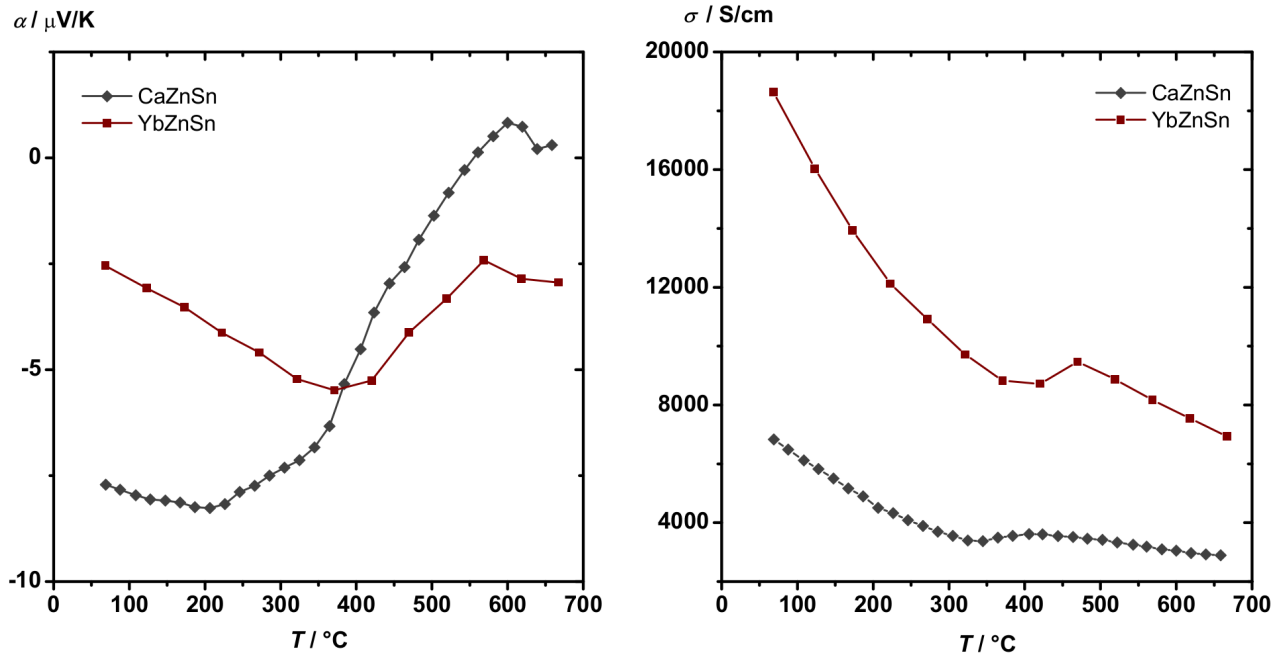


Abb. 3.35.: Thermoelektrische Charakterisierung von CaZnSn und YbZnSn (1); links: Seebeck-Koeffizienten; rechts: elektrische Leitfähigkeiten.

Beide Verbindungen zeigten vergleichbare Seebeck-Koeffizienten, was wegen der Ähnlichkeit im chemischen Verhalten von Calcium und Ytterbium erwartet wurde. Im untersuchten Temperaturbereich beträgt  $\alpha$  für beide Verbindungen 0 bis 7  $\mu\text{V/K}$ . Für CaZnSn deutet sich bei 600  $^{\circ}\text{C}$  ein n-/ p-Übergang an. Wegen der Zersetzung der Verbindung  $> 600$   $^{\circ}\text{C}$  konnte die Temperatur nicht weiter erhöht werden. Beide Phasen sind n-Typ-leitend. Interessant ist die Änderung des Verlaufs des Seebeck-Koeffizienten bei 550  $^{\circ}\text{C}$  für YbZnSn, was im Einklang mit der Beobachtung einer Phasenumwandlung ist. Beide Verbindungen zeigen metallisches Verhalten der Leitfähigkeit. Für CaZnSn lieferte das Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie-Experiment keine Hinweise auf eine Phasenumwandlung. Die elektrische Leitfähigkeit von YbZnSn liegt im Bereich von  $\sigma(70$   $^{\circ}\text{C}) = 18600$   $\text{S/cm}$  bis  $\sigma(670$   $^{\circ}\text{C}) = 6900$   $\text{S/cm}$  und ist damit mehr als doppelt so groß wie die von CaZnSn ( $\sigma(70$   $^{\circ}\text{C}) \approx 6800$   $\text{S/cm}$  -  $\sigma(660$   $^{\circ}\text{C}) \approx 2900$   $\text{S/cm}$ ).

Die Seebeck-Koeffizienten und elektrische Leitfähigkeiten von YZnSn, LaZnSn und SrGaSn sind in Abbildung 3.36 gegen die Temperatur aufgetragen. Für die drei Verbindungen wurde n-Typ-leitendes Verhalten erwartet und konnte durch das Experiment bestätigt werden. Die Seebeck-Koeffizienten sind negativ und sinken mit der Temperatur. Sie liegen im Bereich von  $\alpha(70$   $^{\circ}\text{C}) = -3$   $\mu\text{V/K}$  bis  $\alpha(70$   $^{\circ}\text{C}) = -19$   $\mu\text{V/K}$ . Auffällig ist bei SrGaSn die Verlaufsveränderung ab 400  $^{\circ}\text{C}$  beim SrGaSn sowohl in der Kurve der Seebeck-Koeffizienten als auch der elektrischen Leitfähigkeiten. Der unterschiedliche Bindungscharakter in Vertretern des YPtAs-Typs (Kap. 3.2.1.4) äußert sich besonders in den Werten, die für die elektrische Leitfähigkeit gemessen wurden. Die elektrische Leitfähigkeit von YZnSn ist um ein Vielfaches höher als die von LaZnSn ( $\sigma(70$   $^{\circ}\text{C}) \approx 4100$   $\text{S/cm}$  -  $\sigma(800$   $^{\circ}\text{C}) \approx 2450$   $\text{S/cm}$ ) und liegt im Bereich von  $\sigma(70$   $^{\circ}\text{C}) \approx 21000$   $\text{S/cm}$  bis  $\sigma(670$   $^{\circ}\text{C}) \approx 6900$   $\text{S/cm}$ .

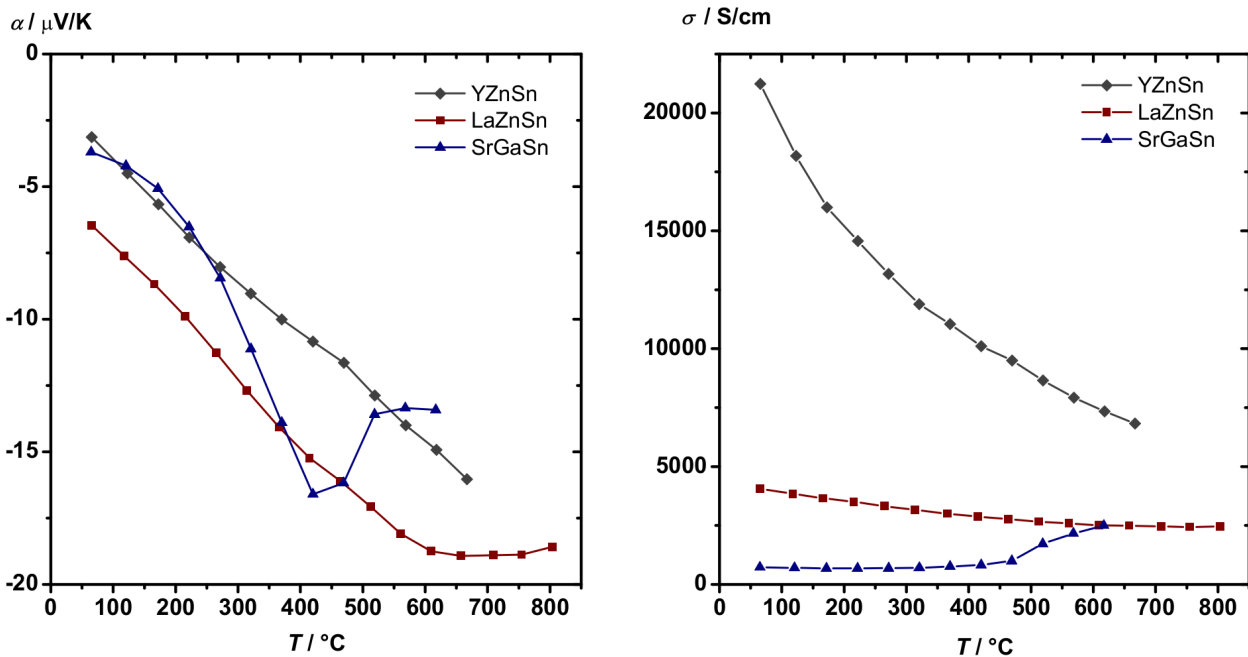


Abb. 3.36.: Thermoelektrische Charakterisierung von YZnSn, LaZnSn und SrGaSn (1); links: Seebeck-Koeffizienten; rechts: elektrische Leitfähigkeiten.

$\text{s/cm}$ . Als Ursache werden die  $[\text{ZnSn}]$ -Polyeder und die equidistante Koordination im Tetraeder vermutet. Während YZnSn und LaZnSn metallisches Verhalten zeigen, steigt  $\sigma$  für SrGaSn mit der Temperatur an, die Verbindung ist also halbleitend mit niedrigeren Leitfähigkeiten ( $\sigma = 700 - 1000 \text{ s/cm}$ ).

Die Daten, die für EuZnSn gemessen wurden, zeigt Abbildung 3.37. Der Seebeck-Koeffizient der Ver-

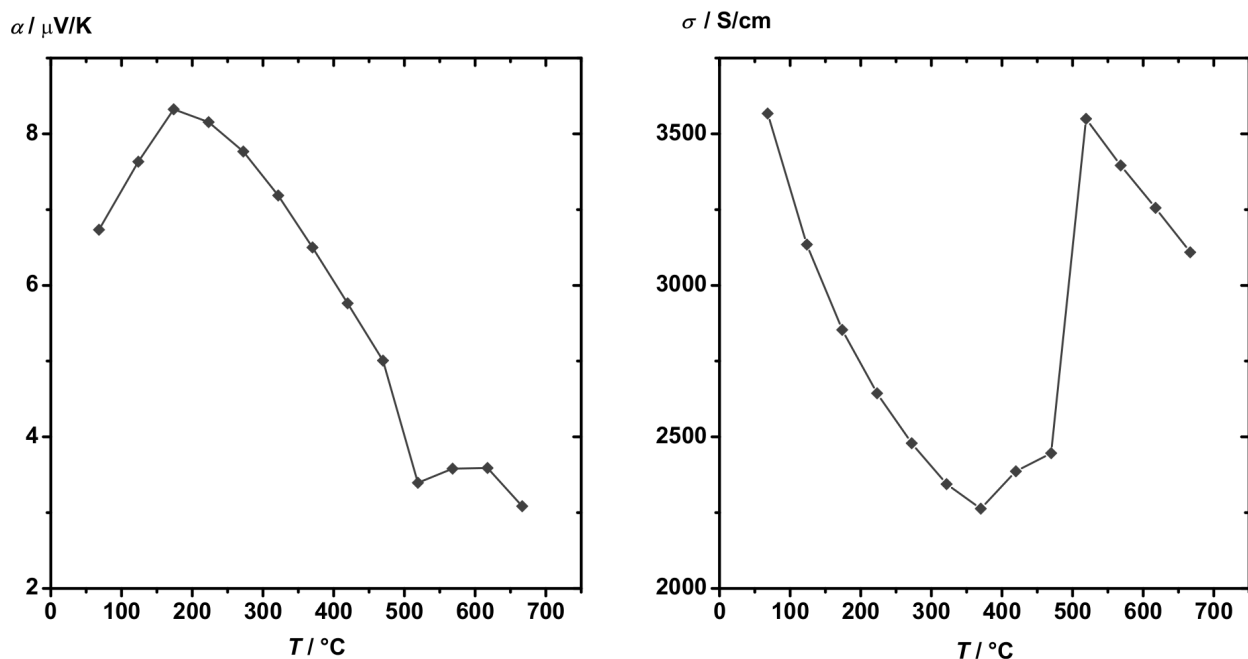


Abb. 3.37.: Thermoelektrische Charakterisierung von EuZnSn (1); links: Seebeck-Koeffizienten; rechts: elektrische Leitfähigkeiten.



bindung ist im gesamten Temperaturbereich positiv. Die Messungen von  $\alpha$  und  $\sigma$  zeigen eine Unstetigkeit bei 520 °C, die mit einer strukturellen Änderung erklärt werden kann. Die elektrische Leitfähigkeit ist vergleichbar mit der von LaZnSn.  $\sigma$  beträgt 3600 S/cm bei 70 °C und 2300 S/cm bei 370 °C. Durch die Phasenumwandlung erhöht sich bei 520 °C die elektrische Leitfähigkeit sprunghaft auf 3600 S/cm.

Die Dichten der Verbindungen wurde auf drei Arten bestimmt (vgl. Kapitel 2.3.6). Tabelle 3.19 enthält die Werte. Zusätzlich wurde der Grad der Verdichtung aus dem Quotienten der bestimmten und der kristallographischen Dichte bestimmt. Alle Proben konnten auf über 93 % von  $\rho_{\text{cryst.}}$  verdichtet werden. Zur Bestimmung von  $\kappa$  wurden, sofern gemessen,  $\rho_{\text{pyc.}}$  der Verbindungen eingesetzt. Ansonsten wurde die geometrisch bestimmte Dichte verwendet.

Tabelle 3.19.: Dichten und relative Verdichtung der Verbindungen AZnSn ( $A = \text{Ca, Eu, La, Y, Yb}$ ) und SrGaSn. (\* auf 100 % gesetzt)

Verbindung	$\rho_{\text{cryst.}}$ g/cm <sup>3</sup>	$\rho_{\text{pyc.}}$ g/cm <sup>3</sup>	$\rho_{\text{geo.}}$	$\frac{\rho_{\text{pyc.}}}{\rho_{\text{cryst.}}}$ %
CaZnSn	5,217	-	4,877	93,5
YbZnSn	8,450	8,482	7,923	100*
YZnSn	6,595	6,594	6,363	100*
LaZnSn	6,917	-	6,486	93,8
SrGaSn	5,363	-	4,999	93,2
EuZnSn	7,315	7,279	6,501	99,5

Zur Ermittlung der Gütewerte aller Verbindungen wurden außerdem noch die Wärmeleitfähigkeiten  $\kappa$  bestimmt. Dazu wurden die thermischen Diffusivitäten  $a$  der zylindrischen Formkörper im Vakuum mit der Laserflash-Methode gemessen. Erfasst wurden die Daten jeweils mit Messungen pro Temperatur in 50 K-Schritten, wobei mit 10 K/min von Raumtemperatur auf 700 °C geheizt wurde. Als Referenz wurden isotroper Graphit oder Pyroceram eingesetzt. Es zeigte sich, dass diese Referenzsubstanzen für die Bestimmung der Wärmekapazität dieser intermetallischen Phasen ungeeignet waren. Deshalb wurden die berechneten (Dulong-Petit-Gesetz) Werte von  $c_P$  zur Ermittlung der Gütewerte  $zT$  verwendet (Tabelle 3.20). Die gemessenen thermischen Diffusivitäten von den Verbindungen AZnSn ( $A = \text{Ca, Eu, La, Y, Yb}$ ) und SrGaSn sind in Abbildung 3.38 zusammengefasst. Die thermischen Diffusivitäten der vorgestellten Phasen werden maßgeblich durch den elektronischen Anteil bestimmt und verlaufen analog den elektrischen Leitfähigkeiten. YbZnSn und YZnSn zeigen die höchsten, SrGaSn die niedrigsten thermischen Diffusivitäten. Die bereits für  $\sigma$  beschriebenen Sprünge treten auch bei den Messungen von  $a$  für EuZnSn, YbZnSn, SrGaSn und CaZnSn auf.

Das Produkt der thermischen Diffusivitäten  $a$ , der Dichten  $\rho$  und der Wärmekapazitäten  $c_P$  (Dulong-Petit) ergeben die Wärmeleitfähigkeiten  $\kappa$ , die für die Verbindungen CaZnSn und YbZnSn gegen die Temperatur aufgetragen in Abbildung 3.39 dargestellt wurden. Da sowohl die Dichten als auch die spezifischen Wärmekapazitäten als konstant betrachtet wurden, weisen die Kurven die gleichen Verläufe wie die der thermischen Diffusivität auf. Die Wärmeleitfähigkeit für YbZnSn sinkt mit der Temperatur von  $\kappa(100 \text{ °C}) = 17,3 \text{ W/mK}$  bis auf  $\kappa(600 \text{ °C}) = 12,1 \text{ W/mK}$  ab, die Änderung des Verlaufs bei 470 °C kann hier ebenfalls beobachtet werden. CaZnSn hat relativ konstante Werte von  $\kappa \approx 9 \text{ W/mK}$ . Bei 650 °C steigt  $\kappa$  wieder, was

$a / \text{cm}^2/\text{s}$

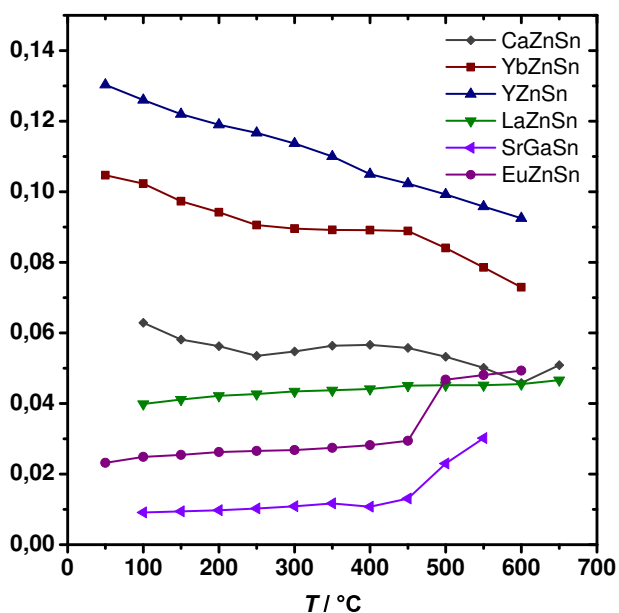
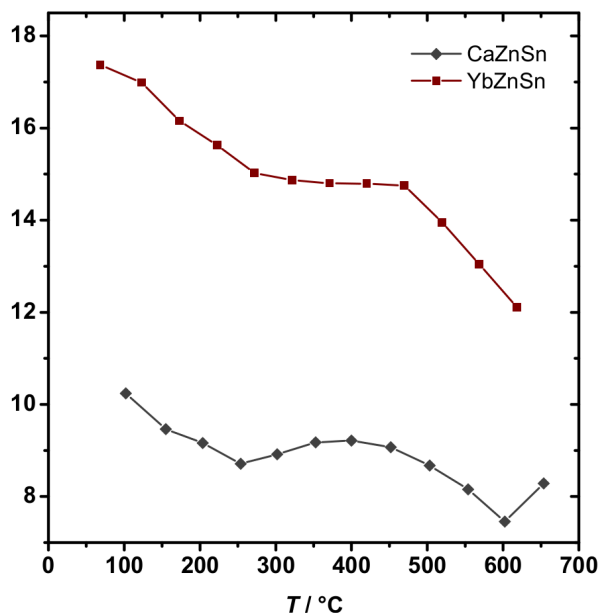


Tabelle 3.20.: Spezifische Wärmekapazitäten von  $AZnSn$  ( $A = \text{Ca}, \text{Eu}, \text{La}, \text{Y}, \text{Yb}$ ) und  $\text{SrGaSn}$  nach dem Dulong-Petit'schen Gesetz.

Verbindung	$c_P(\text{Dulong-Petit}) / \text{J/gK}$
$\text{CaZnSn}$	0,3338
$\text{YbZnSn}$	0,2095
$\text{YZnSn}$	0,2741
$\text{LaZnSn}$	0,2310
$\text{SrGaSn}$	0,2711
$\text{EuZnSn}$	0,2227

Abb. 3.38.: Thermische Diffusivitäten der Verbindungen des Typs  $AZnSn$  ( $A = \text{Ca}, \text{Eu}, \text{La}, \text{Y}, \text{Yb}$ ) und  $\text{SrGaSn}$ .

$\kappa / \text{W/mK}$



$zT$

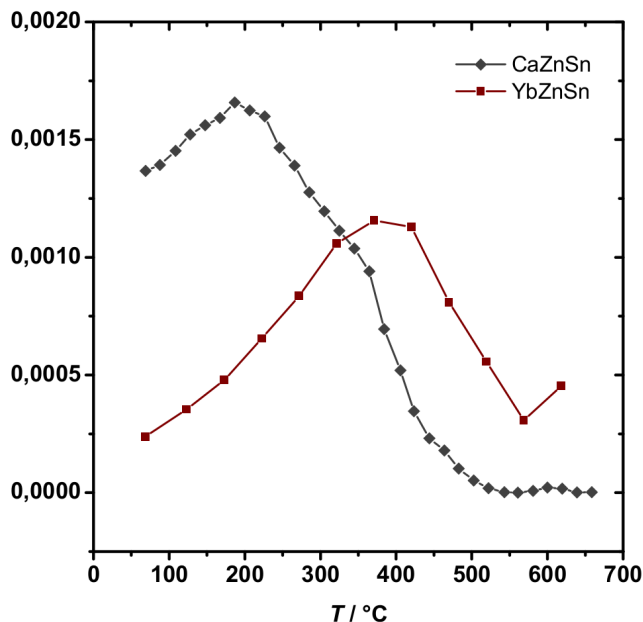


Abb. 3.39.: Thermoelektrische Charakterisierung von  $\text{CaZnSn}$  und  $\text{YbZnSn}$  (2); links: Wärmeleitfähigkeiten; rechts: Gütewerte.

bei den Messwerten von  $\alpha$  ebenfalls beobachtet wurde. Eine Zersetzung der Probe durch das Entweichen von Zinks könnte eine mögliche Ursache sein, da nach der Messung das Innere der Probenkammer mit einer

metallischen Schicht belegt war. Fasst man alle Messwerte zusammen, erhält man die Gütewerte  $zT$  der Proben. Die Maxima liegen für CaZnSn bei 190 °C (0,0016) und für YbZnSn bei 420 °C (0,0012).

Für die Vertreter des YPtAs-Strukturtyps, YZnSn, LaZnSn und SrGaSn sind die Ergebnisse der Messungen der thermischen Diffusivität und die resultierenden  $zT$ -Werte in Abbildung 3.40 wiedergegeben. An

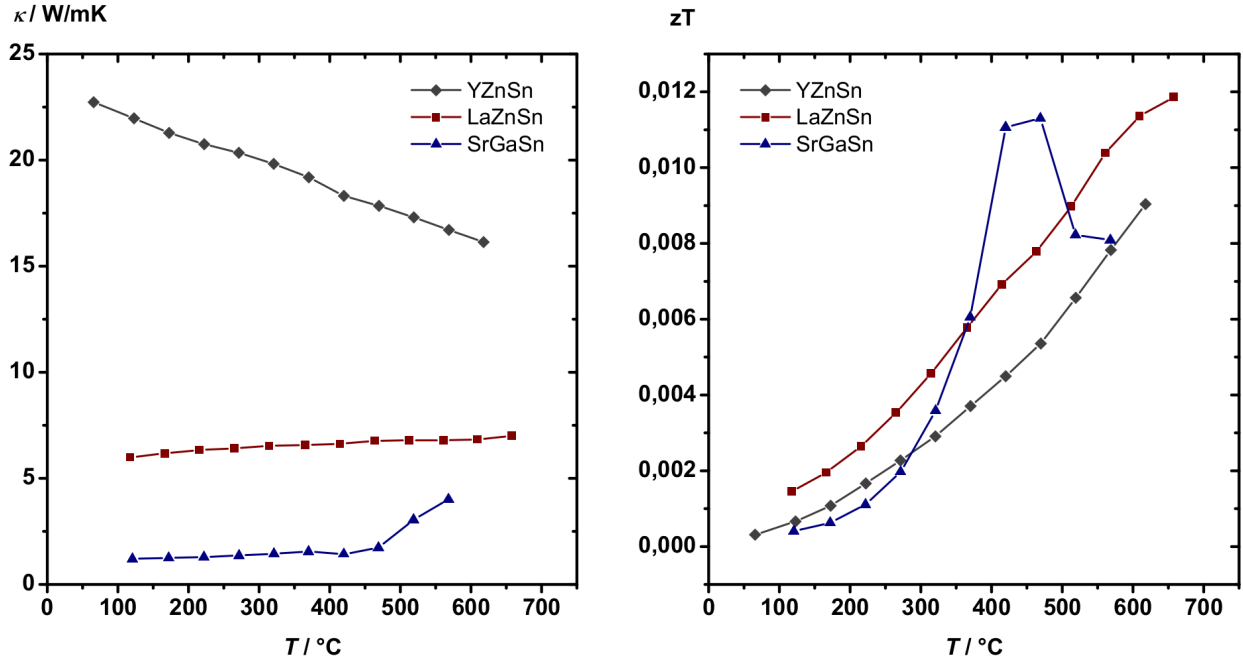


Abb. 3.40.: Thermoelektrische Charakterisierung von YZnSn, LaZnSn und SrGaSn (2); links: Wärmeleitfähigkeiten; rechts: Gütewerte.

den Messkurven der thermischen Diffusivitäten kann abgelesen werden, dass YZnSn die höchsten Werte aller hier beschriebenen Verbindungen zeigt. Ursache ist die hohe elektrische Leitfähigkeit der Verbindung, die auf den dreidimensionalen Bindungscharakter im [ZnSn]-Polyanion zurückgeführt wird. Demzufolge hat YZnSn die höchsten Wärmeleitfähigkeiten in dieser Reihe von Verbindungen.  $\kappa$  sinkt mit steigender Temperatur, wie es für einen metallischen Leiter typisch ist, nahezu linear von 22,7 W/mK bei 60 °C auf 16,3 W/mK bei 670 °C. LaZnSn zeigt vergleichbare Wärmeleitfähigkeiten wie CaZnSn im Bereich um 7 W/mK. Allerdings steigt  $\kappa$  linear mit der Temperatur an, was für einen metallischen Leiter und sinkender elektrischer Leitfähigkeit unüblich ist. Da der elektrische Anteil der Wärmeleitfähigkeit unter Annahme des Wiedemann-Franz'schen-Verhaltens bei sinkendem  $\sigma$  ebenfalls zurückgehen muss, erhöht sich entweder gleichzeitig der Gitterbeitrag zur Wärmeleitfähigkeit stärker als der elektrische oder die Annahme gilt für das LaZnSn nicht. Das halbleitende Verhalten von SrGaSn führt dazu, dass die Wärmeleitfähigkeit mit der Temperatur steigt. Wieder wird bei 470 °C eine Änderung des Kurvenverlaufs beobachtet. Unterhalb dieser Temperatur hat SrGaSn mit  $\kappa \approx 1,2 - 1,4$  W/mK die niedrigste Wärmeleitfähigkeit aller im Rahmen der Arbeit untersuchten Verbindungen. Die Gütewerte von YZnSn und LaZnSn sind untereinander vergleichbar und steigen mit der Temperatur auf  $zT(600 \text{ °C}) \approx 0,01$ . Der Gütewert von SrGaSn hat ein Maximum bei 470 °C.

Die Ergebnisse der Messungen an EuZnSn sind in Abbildung 3.41 wiedergegeben. Die Wärmeleitfähigkeiten der Verbindung steigen mit der Temperatur, was wie im Fall des LaZnSn für einen metallischen Leiter unüblich ist, von  $\kappa(120 \text{ °C}) = 3,75$  W/mK auf  $\kappa(470 \text{ °C}) = 4,78$  W/mK an, bevor der bereits für  $\sigma$  beobachtete

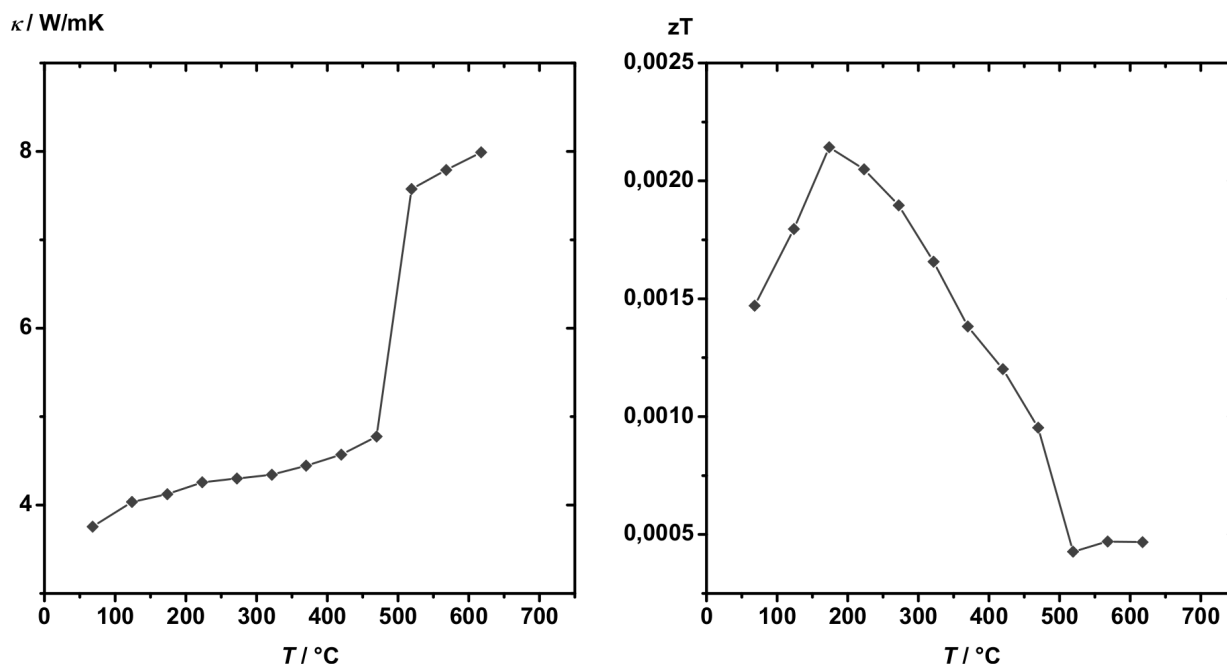


Abb. 3.41.: Thermoelektrische Charakterisierung von  $\text{EuZnSn}$  (2); links: Wärmeleitfähigkeiten; rechts: Güterwerte.

Sprung auftritt und  $\kappa$  sich nahezu verdoppelt ( $\kappa(520\text{ }^{\circ}\text{C}) = 7,57\text{ W/mK}$ ). Der Güterwert  $zT$  weist bei 220  $^{\circ}\text{C}$  ein Maximum von 0,002 auf und läuft dann wieder gegen 0.

### 3.2.3 $\text{SrZnSn}$ und $\text{BaZnSn}$

#### 3.2.3.1 Allgemeines

Der Zintl-Phase  $\text{SrZnSn}$  kommt unter den vorgestellten Verbindungen eine Sonderstellung zu, da es die vielversprechendsten thermoelektrischen Eigenschaften aufweist, welche gemessen wurden. Zusätzlich wurden die Eigenschaften der Ladungsträger  $\eta$  und  $\mu$  bestimmt. Ein positiver Einfluss durch Dotierung des  $\text{SrZnSn}$  ist zu erwarten. Die Identifizierung der idealen Ladungsträgerkonzentration ermöglicht die Optimierung der thermoelektrischen Eigenschaften. Die Hall-Messungen sind in Kapitel 3.2.4.5 zusammengefasst. Die Verbindung  $\text{BaZnSn}$  wurde analog zum  $\text{SrZnSn}$  synthetisiert und die thermoelektrischen Eigenschaften bestimmt.

#### 3.2.3.2 Synthese und Verdichtung

Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an die Synthese von  $\text{CaZnSn}$  [355] im Widerstandsrohofen, wie in den Kapiteln 2.2.1 und 2.2.2.1 beschrieben. Die Einwaagen und Syntheseparameter finden sich im Anhang, Tabellen A.2 und A.3. Die Elemente (Anhang Tabelle A.1) wurden in einem Tantal-Tiegel gemäß des Temperaturprogramms 2.8 bei 875  $^{\circ}\text{C}$  umgesetzt. Die Produkte wurden unter Argonatmosphäre im Handschuhkasten gelagert. Im Anschluss an die Synthese wurden alle Pulver durch FAST, wie in Kapitel 2.2.4 beschrieben, zu einem zylindrischen Formkörper mit 10 mm Durchmesser verdichtet. Die Temperaturen betrugen 670 und 700  $^{\circ}\text{C}$ , der Druck 50 MPa und die Haltedauer 5 min. Die Parameter der Verdichtung

sind dem Anhang A.4 zu entnehmen. Die Schmelzpunkte der Verbindungen wurden beim Sinterprozess berücksichtigt. Nach der Verdichtung und Politur mit feinem Korundpapier wurden für beide Verbindungen zylindrische Probenkörper erhalten. Tabelle A.5 des Anhangs fasst Maße, Massen und die daraus resultierenden geometrischen Dichten zusammen.

### 3.2.3.3 Röntgenographische Charakterisierung

Die Proben von SrZnSn und BaZnSn, die im ZrBeSi-Strukturtyp kristallisieren, wurden nach der Synthese röntgenpulverdiffraktometrisch untersucht. Die Diffraktogramme wurden mit der Rietveld-Methode ausgewertet, wobei die in der Literatur beschriebenen Strukturmodelle für die Anpassung verwendet wurden [353]. Die Charakterisierung der verdichteten Formkörper war wegen der Luftempfindlichkeit beider Produkte nicht möglich. Die Ergebnisse der Untersuchung von SrZnSn sind in Abbildung 3.42 dargestellt. Das

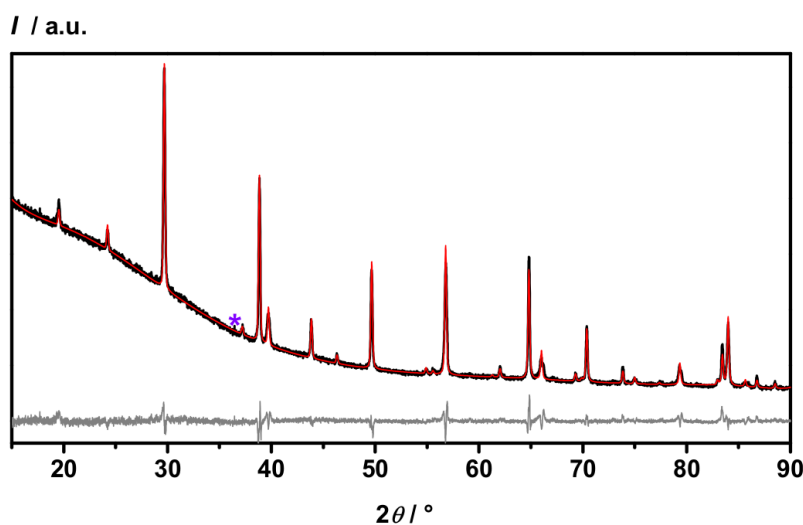


Abb. 3.42.: Pulverdiffraktogramm von SrZnSn (schwarz: beobachtet, rot: berechnet, grau: Differenz).

Diffraktogramm zeigt nur einen Fremdreﬂex bei 35° mit sehr geringer Intensität. Die Anpassung der Reflexe gelang sehr gut. Wegen der Absorption der Strahlung durch die Verbindung weist das Diagramm einen hohen Untergrund auf. Die kristallographischen Parameter der Verbindung sind in Tabelle 3.21 enthalten. Die Gitterparameter stimmen mit den publizierten Werten gut überein. Die Synthese führte reproduzierbar zum phasenreinen Produkt.

Das Pulverdiffraktogramm von BaZnSn ist in Abbildung 3.43 dargestellt. Das Diffraktogramm konnte auf Basis des Modells [353] vollständig angepasst werden. Die Absorption der Röntgenstrahlung durch Barium führt zu einer hohen Basislinie. Die Bildung der Zielphase ohne Fremdphasen wurde nachgewiesen. Die Synthese unter den beschriebenen Bedingungen führte bei mehreren Versuchen zu den gleichen Ergebnissen. Die Ergebnisse der Rietveld-Analyse sind in Tabelle 3.22 zusammengefasst. Der Gitterparameter  $a$  ist in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten,  $c$  ist geringfügig kleiner.

Tabelle 3.21.: Vergleich der kristallographischen Parameter von SrZnSn mit den Literaturwerten (vgl. Tabelle 3.1) [353].

	Literatur	eigene Arbeit
$a / \text{\AA}$	4,630	4,625(1)
$c / \text{\AA}$	9,056(2)	9,057(1)
Strahlung		Cu- $K_{\alpha,1}$
$R_{\text{exp}} / \%$		1,65
$R_{\text{wp}} / \%$		3,09
$R_{\text{p}} / \%$		1,92
$GoF$		1,87

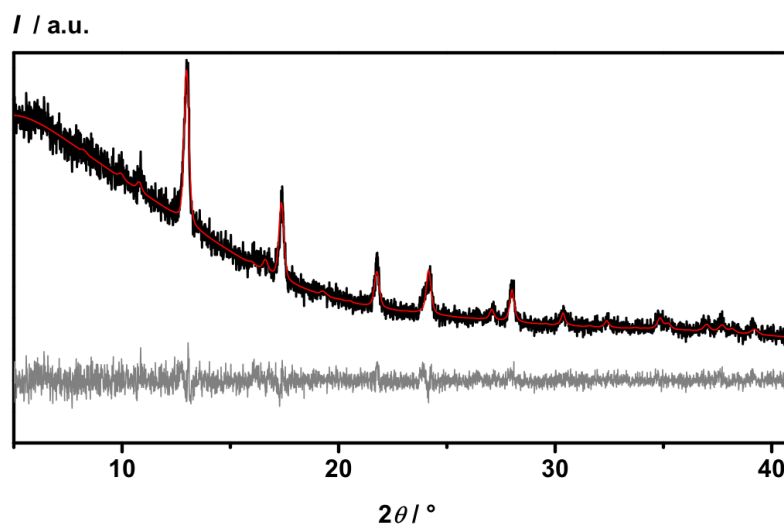


Abb. 3.43.: Pulverdiffraktogramm von BaZnSn (schwarz: beobachtet, rot: berechnet, grau: Differenz).

Tabelle 3.22.: Vergleich der kristallographischen Parameter von BaZnSn mit den Literaturwerten (vgl. Tabelle 3.1) [353].

	Literatur	eigene Arbeit
$a / \text{\AA}$	4,699(1)	4,679(2)
$c / \text{\AA}$	9,843(29)	9,766(5)
Strahlung		Mo- $K_{\alpha,1}$
$R_{\text{exp}} / \%$		5,36
$R_{\text{wp}} / \%$		5,72
$R_{\text{p}} / \%$		4,38
$GoF$		1,07

### 3.2.3.4 Thermoelektrische Eigenschaften

An den verdichteten, zylindrischen Formkörpern wurden die elektrischen Leitfähigkeiten  $\sigma$  sowie die Seebeck-Koeffizienten  $\alpha$  simultan bis 600 °C bestimmt. Es wurde in 50 K-Schritten und bei jeder Temperatur dreimal gemessen, die Heizrate betrug 10 K/min und die Gradientenheizung wurde auf 50 K eingestellt. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 3.44 dargestellt. SrZnSn wurde dreimal gemessen, um

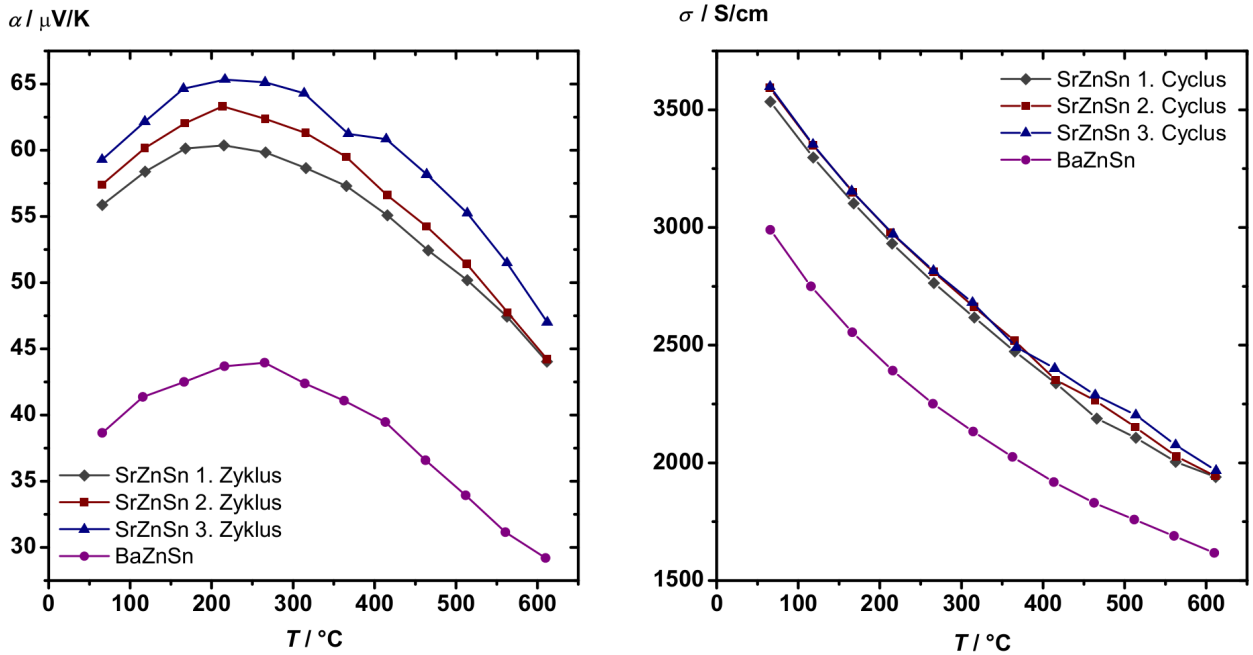


Abb. 3.44.: Thermoelektrische Charakterisierung von SrZnSn und BaZnSn (1); links: Seebeck-Koeffizienten; rechts: elektrische Leitfähigkeiten.

gleichzeitig die Zyklenstabilität zu untersuchen. Der Seebeck-Koeffizient von SrZnSn (Abb. 3.44 links) durchläuft ein Maximum bei 220 °C ( $65,3 \mu\text{V/K}$ ). SrZnSn ist ein p-Typ-Leiter (Elektronenlochleitungsmechanismus). Die Seebeck-Koeffizienten nahmen mit jedem Messzyklus zu. Der Seebeck-Koeffizient von BaZnSn ist mit  $44 \mu\text{V/K}$  bei 270 °C maximal und über den gesamten Temperaturbereich deutlich niedriger als die von SrZnSn. Die elektrischen Leitfähigkeiten von SrZnSn (Abb. 3.44 rechts) sinken im betrachteten Bereich von  $\sigma(65^{\circ}\text{C}) = 3600 \text{ S/cm}$  auf  $\sigma(610^{\circ}\text{C}) = 1970 \text{ S/cm}$ . Die Phase bestätigt das metallische Verhalten, das nach der Bandstrukturberechnung erwartet wurde (vgl. 3.2.3.2). Die Unterschiede zwischen den Messzyklen sind sehr gering. BaZnSn zeigt ebenfalls metallisches Verhalten und die Leitfähigkeit sinkt mit steigender Temperatur von  $\sigma(70^{\circ}\text{C}) = 3000 \text{ S/cm}$  auf  $\sigma(610^{\circ}\text{C}) = 1600 \text{ S/cm}$ . Die Werte für BaZnSn sind geringer als die für SrZnSn.

Nach der Bestimmung der elektrischen Eigenschaften der Phase wurden die Dichten im Pyknometer gemessen. Die erhaltenen Werte wurden sowohl mit der kristallographischen als auch mit der geometrischen Dichte verglichen. Aus den Daten ließ sich die Verdichtung des Formkörpers durch den FAST-Prozess bezogen auf die kristallographische Dichte berechnen. Tabelle 3.23 fasst die Ergebnisse zusammen. Es fällt auf, dass die Verdichtung des Formkörpers für SrZnSn zu groß berechnet wurde. Mögliche Fehlerquellen könnten das Wiegen oder die Kalibrierung des Pyknometers sein. Für die folgenden Berechnungen wurde  $\rho_{\text{cryst.}}$  verwendet.

Tabelle 3.23.: Dichten von BaZnSn und SrZnSn.

Verbindung	$\rho_{\text{cryst.}}$	$\rho_{\text{pyc.}}$	$\rho_{\text{geo.}}$	$\frac{\rho_{\text{pyc.}}}{\rho_{\text{cryst.}}}$ %
		g/cm <sup>3</sup>		
SrZnSn	5,367	5,394	5,153	100*
BaZnSn	5,766	5,756	5,560	99,8

Die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeiten erfolgte durch simultane Messung der thermischen Diffusivität  $a$  und der spezifischen Wärmekapazität  $c_P$  unter Einbeziehung der kristallographischen Dichte. Die Daten wurden ab Raumtemperatur bis 700 °C mit jeweils drei Messungen pro Temperatur erfasst, die Schrittweite betrug 50 K und die Heizrate 10 K/min. Es wurde gegen isotropen Graphit als Referenz gemessen. Da die durch die Laserflash-Methode bestimmten spezifischen Wärmekapazitäten vom Dulong-Petit-Gesetz stark abwichen, wurde eine zusätzliche Bestimmung der  $c_P$ -Werte mittels dynamischer Differenzkalorimetrie vorgenommen. Für BaZnSn wurde der nach dem Dulong-Petit'schen Gesetz für die spezifische Wärmekapazität berechnete Wert benutzt. Abbildung 3.45 zeigt die Ergebnisse für SrZnSn und BaZnSn. Die Wärmekapa-

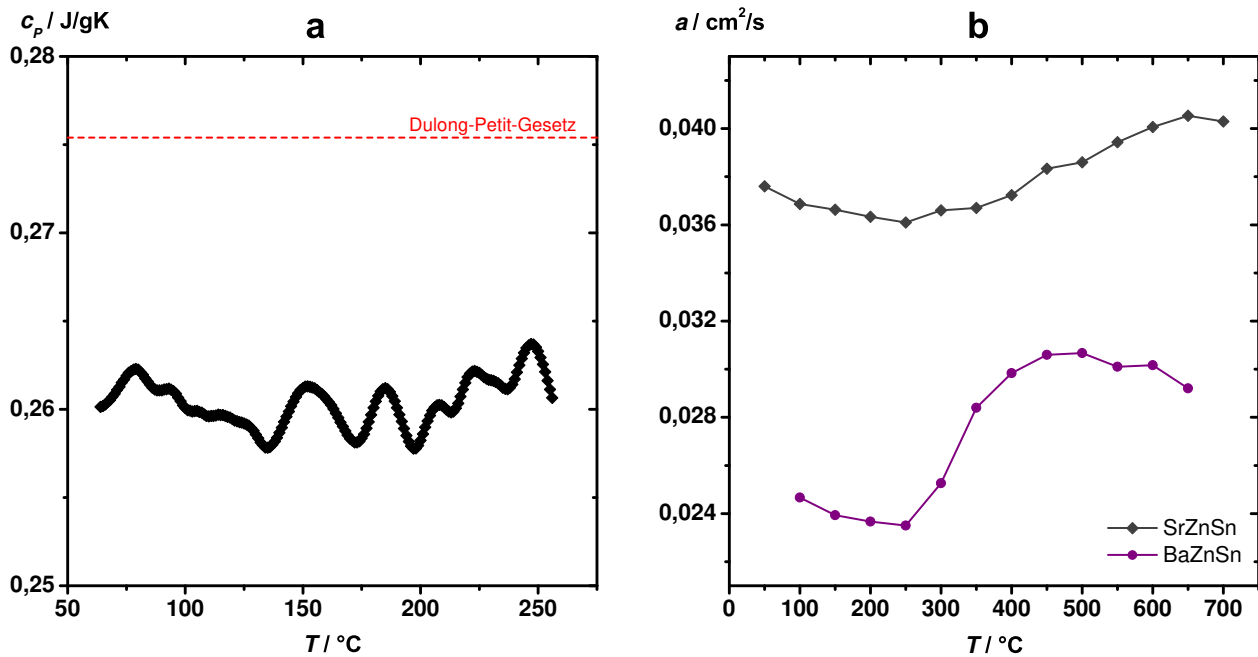


Abb. 3.45.: Ergebnisse der thermischen Analysen von SrZnSn und BaZnSn; a) spezifische Wärmekapazitäten von SrZnSn; b) Thermische Diffusivitäten.

zitäten von SrZnSn zeigten eine Oszillation um  $c_P = 0,26$  J/gK, was in guter Übereinstimmung mit dem nach dem Dulong-Petit'schen Gesetz berechneten Wert ist ( $c_P(\text{DP}) = 0,275$  J/gK). Die Schwankungen sind messtechnisch bedingt. Die durch die Laserflash-Methode ermittelten Werte lagen um ein vielfaches höher und wurden verworfen. Die Bestimmung der thermischen Diffusivitäten ist referenzunabhängig. Die Messungen lieferten verlässliche Werte von  $a$  für SrZnSn und BaZnSn, die rechts in Abbildung 3.45 gezeigt werden. Die Abweichungen betragen vom Mittelwert, der für SrZnSn bei 0,038 cm<sup>2</sup>/s und für BaZnSn bei 0,028 cm<sup>2</sup>/s liegt, ca. 10 %.



Aus den Werten für die thermischen Diffusivität, den konstanten Wärmekapazitäten und den Dichten wurden die Wärmeleitfähigkeiten  $\kappa$  berechnet (Abb. 3.46 links). Somit ergeben sich die thermoelektrischen Gütewerte  $zT$  der Verbindung SrZnSn (Abb. 3.46 rechts). Da die spezifische Wärmekapazitäten und die

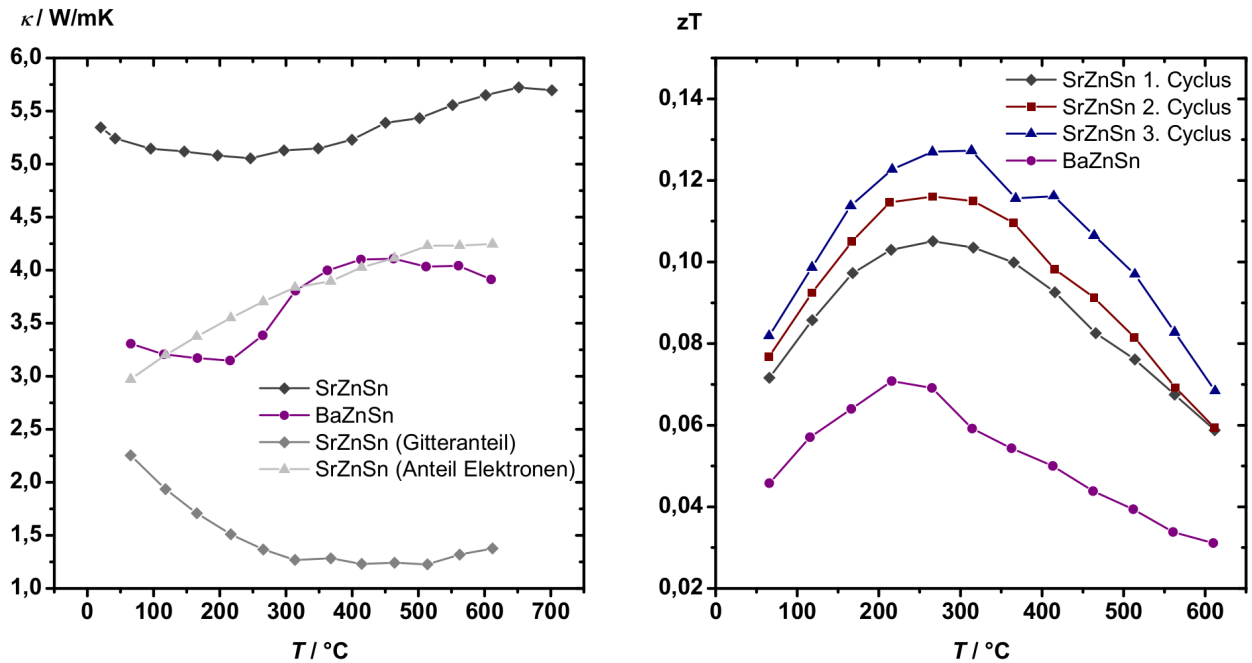


Abb. 3.46.: Thermoelektrische Charakterisierung von SrZnSn und BaZnSn (2); links: Wärmeleitfähigkeiten; rechts: Gütewerte.

Dichte über den Temperaturbereich konstant angenommen wurden, hängt der Verlauf der Wärmeleitfähigkeiten nur von den thermischen Diffusivitäten ab. Das Maximum von  $\kappa$  beträgt 5,72 W/mK bei 650 °C für SrZnSn. Unter Anwendung des Wiedemann-Franz'schen Gesetzes wurde aus  $\sigma$  und  $\kappa$  der Anteil des Gitters und der Elektronen an der Wärmeleitfähigkeit  $\kappa_{\text{latt}}$  berechnet. Die Lorenz-Zahl wurde dabei als konstant betrachtet ( $L = 2,44 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2$ ). Der Anteil des Gitters an der Wärmeleitfähigkeit sinkt im betrachteten Temperaturbereich von  $\kappa_{\text{latt}}(60 \text{ °C}) = 2,5 \text{ W/mK}$  auf  $\kappa_{\text{latt}}(520 \text{ °C}) = 1,2 \text{ W/mK}$ . Als Resultat der niedrigeren elektrischen Leitfähigkeiten, der Wärmekapazitäten und der thermischen Diffusivitäten sind auch die Wärmeleitfähigkeiten von BaZnSn geringer als die von SrZnSn. Sie liegen zwischen 250 °C und 500 °C bei 3,15 W/mK bis 4,11 W/mK. Wie schon nach den Messungen des Seebeck-Koeffizienten zu erwarten war, ergab sich für den dritten Zyklus der höchste Gütewert bei 310 °C,  $zT = 0,127$ . Der maximale Gütewert von BaZnSn beträgt 0,07 bei 220 °C.

### 3.2.3.5 Ansätze zur Optimierung der thermoelektrischen Eigenschaften

Die Phase SrZnSn ist unter den betrachteten Zintl-Verbindungen mit der Zusammensetzung 1:1:1 der vielversprechendste Vertreter, da sowohl hohe elektrische Leitfähigkeiten als auch nicht zu niedrige Seebeck-Koeffizienten vorliegen. Generell kann der thermoelektrische Gütewert auf diversen Wegen verbessert werden, z.B. durch Veränderung der Konzentration und Mobilität der Ladungsträger. Diese Eigenschaften korrelieren, was die Optimierung wesentlich erschwert. Der elektronische Anteil der Wärmeleitfähigkeit kann nicht verringert werden, ohne dass auch die elektrische Leitfähigkeit abnimmt. Die Seebeck-Koeffizienten

und die elektrischen Leitfähigkeiten sind durch die Ladungsträgerkonzentration verknüpft und verhalten sich zueinander reziprok.

Basierend auf den Gleichungen 2.88, 2.100, 2.114 und 2.117 können die thermoelektrischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Ladungsträgerkonzentration bei einer vorgegebenen Temperatur berechnet werden. Da der Gütewert von SrZnSn im Temperaturbereich um 200 °C ein Maximum durchläuft, ist es sinnvoll, die bei dieser Temperatur bestimmten thermoelektrischen Eigenschaften als Startwerte für die Berechnung heranzuziehen. Bei 200 °C gemessen wurde die Ladungsträgerkonzentration  $\eta = 3,405 \times 10^{20} \text{ 1/cm}^3$ , der Seebeck-Koeffizient  $\alpha = 65,3 \text{ } \mu\text{V/K}$ , die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma = 2970 \text{ S/cm}$ , die Wärmeleitfähigkeit  $\kappa = 5,06 \text{ W/mK}$  und der Gütewert  $zT = 0,122$ . Für die Lorenz-Zahl wurde der Wert  $2,44 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2$  eingesetzt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.47 mit logarithmischer Abszissenachse dargestellt. Die abgeschätzten thermoelektrischen Eigenschaften sind in Abhängigkeit von  $\eta$  aufgetragen, zusätzlich

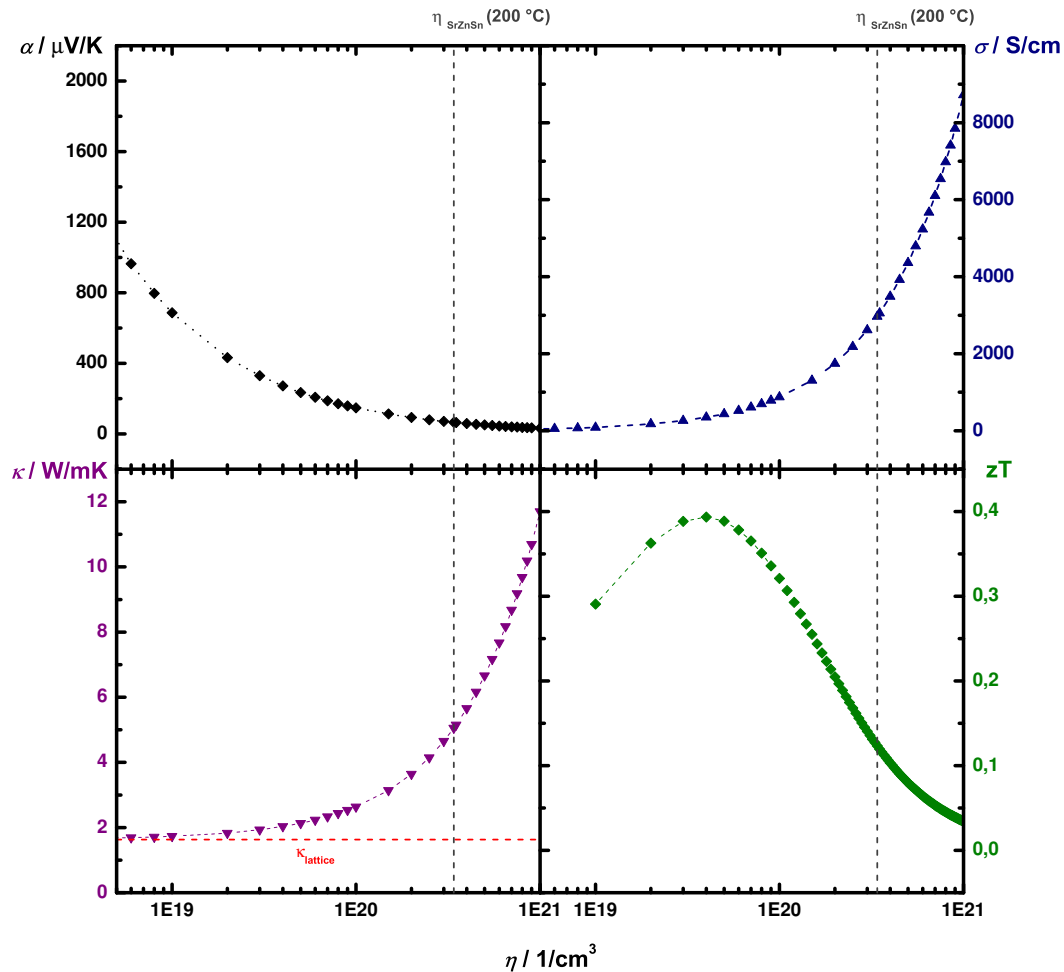


Abb. 3.47.: Berechnete thermoelektrische Eigenschaften von SrZnSn bei 200 °C in Abhängigkeit von der Ladungsträgerkonzentration  $\eta$ , der experimentell bestimmte Wert von  $\eta$  ist als gestrichelte Linie eingetragen.

wurde die mittels Hall-Messung bestimmte Ladungsträgerkonzentration eingetragen. Unter Annahme der Vereinfachungen für metallische Verbindungen sollte die Verringerung der Ladungsträger also eine deutliche

Verbesserung der Eigenschaften bewirken. Der Seebeck-Koeffizient sinkt mit steigendem  $\eta$  auf 0, während die Leitfähigkeiten stark zunehmen. Da  $\alpha$  quadratisch in den Gütewert eingeht, steigt der  $zT$ -Wert mit sinkender Ladungsträgerkonzentration und durchläuft bei  $\eta = 4 \times 10^{19} \text{ } ^1/\text{cm}^3$  ein Maximum von 0,39. Unter Anwendung des Wiedemann-Franz-Gesetzes wurde  $\kappa_{\text{latt.}}$  zu  $1,63 \text{ W/mK}$  bestimmt.

Die Änderung der Ladungsträgerkonzentration wird typischerweise durch Dotierung erreicht [29]. Das partielle Ersetzen von Atomen durch Elemente mit anderer Elektronenkonfiguration führt entweder zu einem Defizit (p-Dotierung) oder einem Überschuss (n-Dotierung) an Elektronen im Vergleich zum Ursprungszustand. Dadurch werden Bandstruktur der Zustandsdichten und Fermi-Niveau der Verbindung geändert. Für SrZnSn wurden Bandstruktur und Zustandsdichten der Verbindung mit DFT berechnet, wobei das Programm FPLO [360, 361] verwendet wurde. Die benötigten Gitterparameter und Atompositionen wurden der Literatur entnommen [353]. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.48 dargestellt. Im

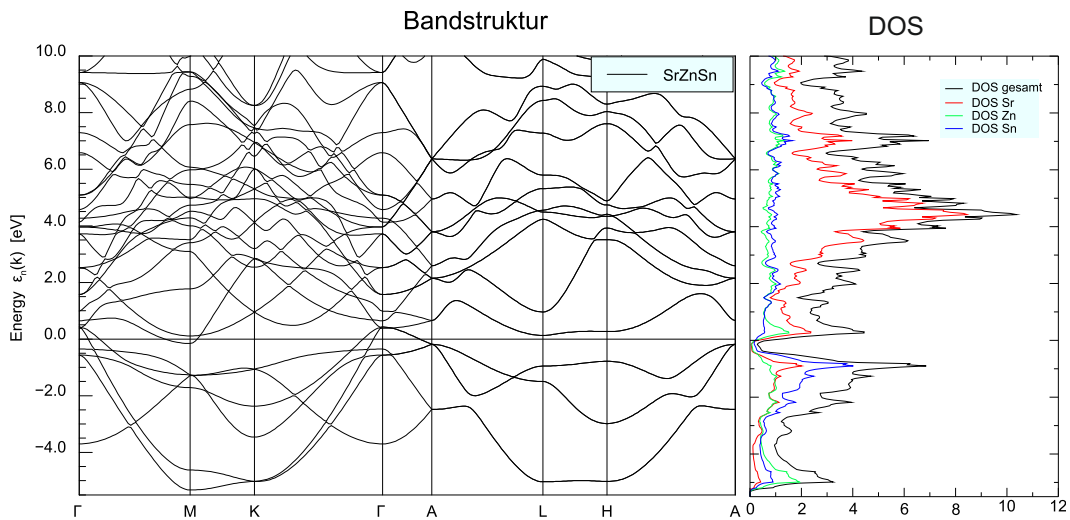


Abb. 3.48.: Bandstruktur und Zustandsdichten von SrZnSn.

Bandstrukturdiagramm wird auf der Ordinatenachse die Energie von -5 bis 10 eV mit dem Fermi-Niveau als Ursprung dargestellt. Die Abszissenachse weist die Richtungen im reziproken Raum aus. Das Diagramm der Zustandsdichten hat die gleiche Ordinatenachse, trägt aber auf der Abszissenachse die Zustandsdichten auf. Die Bänder überlappen in Richtung  $\Gamma$  des reziproken Raums, die Verbindung hat also keine Bandlücke und ist damit laut Berechnung ein metallischer Leiter. Jedoch geht aus dem rechten Diagramm hervor, dass die Zustandsdichte am Fermi-Niveau gering ist und in beide energetische Richtungen steil ansteigt. Ebenfalls konnten die Anteile an den Zustandsdichten den Elementen zugeordnet werden: unterhalb des Fermi-Niveaus (bei positiven Energien) haben die Sr-Atome die Majorität an Zuständen, oberhalb (bei negativen Energien) die Sn-Atome. Für die Optimierung der thermoelektrischen Eigenschaften ist neben der Kenntnis des Ladungstransportmechanismus die Identifikation der Zustände für die Dotierungsstrategie entscheidend. Da jedes Element an der Fermi-Kante Bänder aufweist, sollte die Dotierung auf allen Positionen auch einen Einfluss auf die Ladungsträgerkonzentration und damit direkt auf die thermoelektrischen Eigenschaften haben. Die Dotierung mit einem Element der 15. Gruppe auf der Sn-Position sollte zu einer Besetzung dieser Zustände führen. Auch für Strontium und Zink wurden Zustände oberhalb der Fermi-Kante berechnet, die in ähnlicher Dichte vorliegen wie die unterhalb der Fermi-Kante. Der partielle Austausch von Sr-Atomen gegen ein Gruppe-3- oder von Zn-Atomen gegen ein Gruppe-13-Element sollte ebenso zu einer Erhöhung der Gesamtelektronendichte führen.

---

### 3.2.4 $\text{Sr}_{1-x}\text{A}_x\text{Zn}_{1-y}\text{Ga}_y\text{Sn}_{1-z}\text{X}_z$ (A: Ca, Ba, La, Eu; X: Si, Sb)

---

#### 3.2.4.1 Dotierungsstrategie

---

Zur Optimierung der Bandstruktur wurde eine Versuchsreihe durchgeführt, in der Dotierung auf drei verschiedenen Atompositionen erprobt wurde. Abbildung 3.49 stellt die Dotierungsstrategie und den erwarteten Effekt auf die thermoelektrischen Eigenschaften dar. Die Dotierung erfolgte wie bereits beschrieben

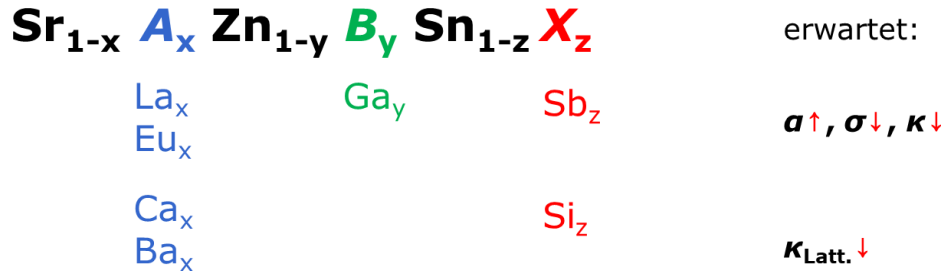


Abb. 3.49.: Dotierungsversuche von SrZnSn und erwartete Einflüsse auf die thermoelektrischen Eigenschaften;  $5\% \leq x, y, z \leq 20\%$ .

mit La-Atomen auf der Sr-Lage, mit Ga-Atomen auf der Zn-Lage und mit Sb-Atomen auf der Sn-Lage. Die Verbindung SrZnSn ist ein p-Typ Leiter und zusätzliche Elektronen sollten die Gesamtladungsträgerkonzentration senken. Substituiert wurden jeweils zwischen fünf und 20 mol-% der Atome eines Elements. Zusätzlich wurde eine Probe mit fünf Prozent Eu-Atomen auf der Sr-Lage synthetisiert, da die f-Orbitale hohe Zustandsdichten am Fermi-Niveau aufweisen und daher ein positiver Effekt auf die Eigenschaften zu erwarten war.

Eine weitere Möglichkeit zur Erhöhung des thermoelektrischen Gütewerts ist die Senkung des Gitteranteils der Wärmeleitfähigkeit. Dazu wurden Sr-Atome entweder durch Ca- oder Ba-Atome oder Sn- durch Si-Atome substituiert. Der Einbau von schwereren Atomen führt zu stärkerer Streuung der Phononen und damit zur Reduzierung von  $\kappa_{\text{latt.}}$ . Besonders effektiv sollte die Substitution mit Ba-Atomen sein, das wegen seiner höheren Atommasse träger schwingt. Gleichzeitig ist auch eine Erniedrigung der elektrischen Leitfähigkeiten zu erwarten, da der Einbau von Defekten auch einen Einfluss auf die freie Weglänge der Ladungsträger und somit auf deren Mobilität hat. Da sich aber unter Annahme des Wiedemann-Franz'schen Verhaltens auch der elektronische Anteil der Wärmeleitfähigkeit  $\kappa_{\text{el.}}$  in gleichem Maße verringert, sollten die Effekte sich gegenseitig nahezu ausgleichen. Die Reduzierung von  $\kappa_{\text{latt.}}$  hat dann einen besonders großen Beitrag zur Steigerung des Gütewerts, wenn die Ladungsträgerkonzentration und damit  $\kappa_{\text{el.}}$  gering ist. Beide Versuche der Optimierung des Gütewerts  $zT$  wurden parallel durchgeführt, da die thermoelektrischen Eigenschaften stark korrelieren und zusätzlich noch abhängig von extrinsischen Defekten sind. Die Dotierung mit La-, Ga- oder Sb-Atomen wirkt sich ähnlich auf  $\kappa_{\text{latt.}}$  aus wie die Substitution durch Ba-, Ca- oder Si-Atome, ändert aber zusätzlich noch die Ladungsträgerkonzentration. Die experimentellen Ergebnisse sind im Folgenden zusammengefasst.

---

#### 3.2.4.2 Synthese und Verdichtung

---

Die Synthese der Proben wurde, wie in Kapitel 2.2 beschrieben, durchgeführt. Der Stoffmengenanteil  $x$  betrug 0,05 bis 0,2. Die Ansätze sind Tabelle A.2 des Anhangs zu entnehmen. Synthetisiert wurden die

Proben aus den Elementen (Anhang Tabelle A.1) im Widerstandsrohröfen (Kapitel 2.2.2.1, Syntheseparameter Anhang Tabelle A.3), die Lagerung erfolgte im Handschuhkasten. Es konnte beobachtet werden, dass die Dotierung mit Seltenerdmetallen die Stabilität gegenüber Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit steigert. Schon bei 10 % La-Anteil zeigte die Probe bei Lagerung in Luft über einen längeren Zeitraum keine optische Veränderung. Zur Herstellung der zylindrischen Formkörper für die anschließende thermoelektrische Charakterisierung wurden die Pulver mit FAST verdichtet (Kapitel 2.2.4). Dabei wurden die Proben in einem Graphit-Werkzeug (10 mm Durchmesser) mit  $100\text{ K}_{\text{min}}$  auf die Maximaltemperatur geheizt und 5 min gehalten. Der Sinterdruck des Prozesses wurde bei  $400\text{ °C}$  vom Startwert 30 auf 100 MPa gesteigert. Nach der Haltezeit wurde der Druck schlagartig auf 0 MPa gesenkt, um während des Kühlvorgangs Spannungen und damit Brüche des Sinterkörpers zu vermeiden. Die Oberflächen wurden von der Graphit-Folie befreit und anschließend für die nachfolgende Charakterisierung poliert. Die Abmessungen, Masse und Dichte der Formkörper fasst Tabelle A.5 (Anhang) zusammen. Die Prozessparameter von FAST sind Tabelle A.4 im Anhang zu entnehmen. Allen Proben wurden röntgenographisch charakterisiert.

### 3.2.4.3 Röntgenographische Charakterisierung

Die Proben der Dotierungsreihe  $\text{Sr}_{1-x}\text{A}_x\text{Zn}_{1-y}\text{Ga}_y\text{Sn}_{1-z}\text{Tt}_z$  wurden röntgenographisch untersucht. Die Analyse der Messdaten erfolgte mit der Methode der Rietveld-Anpassung, wobei die Gitterparameter  $a$  und  $c$  verfeinert wurden. Die Gitterparameter wurden in Abhängigkeit vom Stoffmengenanteils  $x$  der Dotierungsmittels miteinander verglichen.

Das Pulverdiffraktogramm der Probe mit der nominalen Zusammensetzung (Einwaage)  $\text{Sr}_{0,9}\text{Ba}_{0,1}\text{ZnSn}$  ist in Abbildung 3.50 dargestellt. Das Diffraktogramm konnten auf Basis des bekannten Strukturmodells

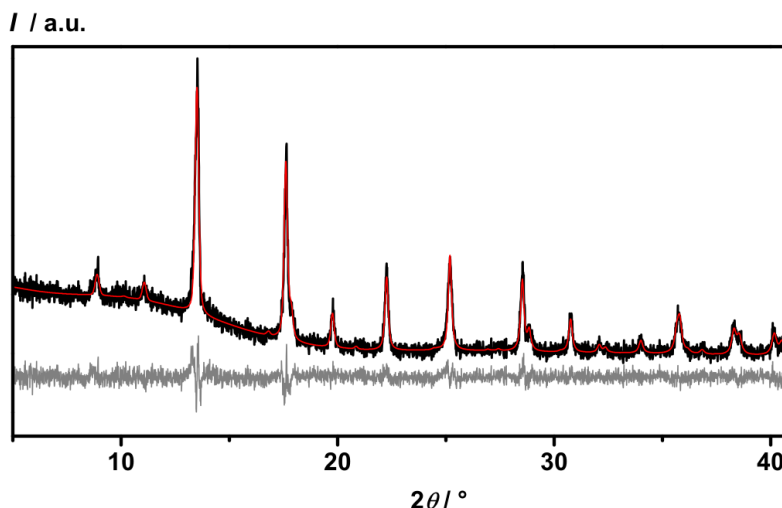


Abb. 3.50.: Pulverdiffraktogramm der Probe der nominellen Zusammensetzung  $\text{Sr}_{0,9}\text{Ba}_{0,1}\text{ZnSn}$  (schwarz: beobachtet, rot: berechnet, grau: Differenz).

angepasst werden. Die Substitution mit 10 % Atomen auf der Sr-Lage lieferte ein einphasiges Produkt. Die Ergebnisse der Rietveld-Analyse, bei denen die Gitterparameter verfeinert wurden, sind in Tabelle 3.24 zusammengefasst. Die berechneten Gitterparameter bestätigen den Einbau von Ba-Atomen in die Struktur. Die Gitterparameter  $a$  und  $c$  sind als Resultat des erhöhten Atomradius der Ba-Atome größer als bei  $\text{SrZnSn}$ .

Tabelle 3.24.: Kristallographische Parameter von einer Probe mit den nominellen Zusammensetzungen  $\text{Sr}_{0,9}\text{Ba}_{0,1}\text{ZnSn}$  und  $\text{SrZnSn}$  (vgl. Tabelle 3.1).

	<b>SrZnSn</b>	<b>Sr<sub>0,9</sub>Ba<sub>0,1</sub>ZnSn</b>
$a / \text{\AA}$	4,625(1)	4,629(1)
$c / \text{\AA}$	9,057(1)	9,132(2)
Strahlung	Cu- $K_{\alpha,1}$	Mo- $K_{\alpha,1}$
$R_{\text{exp}} / \%$	1,65	5,29
$R_{\text{wp}} / \%$	3,09	6,43
$R_{\text{p}} / \%$	1,92	5,04
$GoF$	1,87	1,22

Die Pulverdiffraktogramme von Proben der nominellen Zusammensetzung  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ZnSn}$  mit  $x = 0,05$  und  $0,1$  sind in Abbildung 3.51 dargestellt. Eine gute Übereinstimmung zwischen beobachteten und berech-

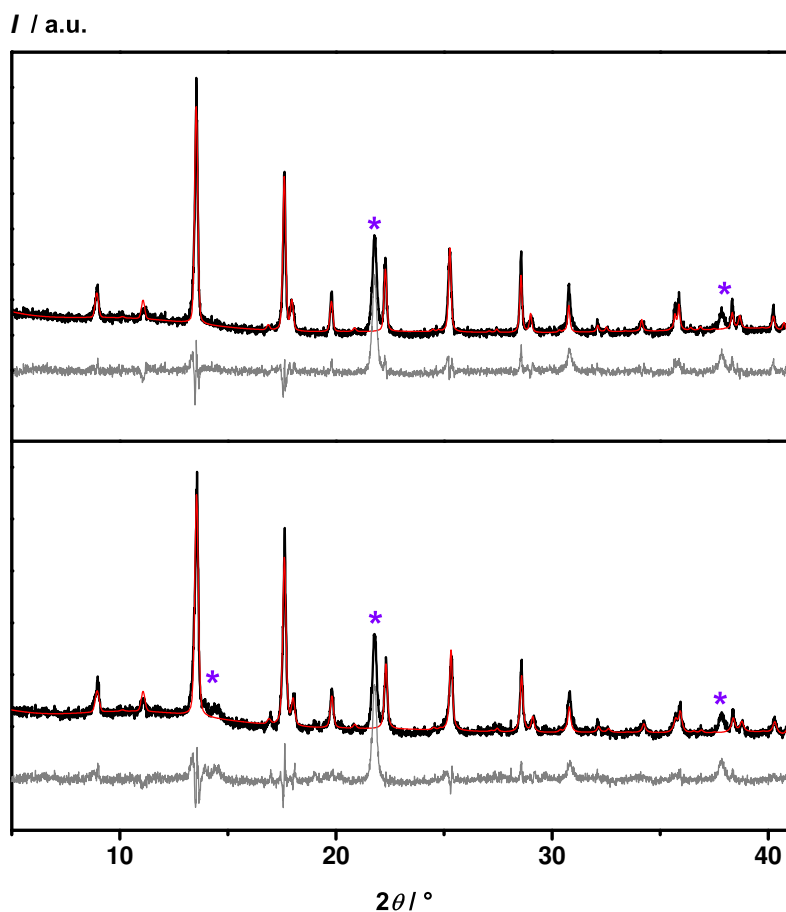


Abb. 3.51.: Pulverdiffraktogramme von  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ZnSn}$  (schwarz: beobachtet, rot: berechnet, grau: Differenz); oben: nominelle Zusammensetzung  $\text{Sr}_{0,95}\text{Ca}_{0,05}\text{ZnSn}$ ; unten: nominelle Zusammensetzung  $\text{Sr}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{ZnSn}$ .

neten Intensitäten wird beobachtet. Ausnahmen stellen zwei zusätzliche Reflexe bei  $22^\circ$  und  $38^\circ 2\theta$  dar, die

keiner Phase zugeordnet werden konnten. Die verfeinerten Gitterparameter beider Verbindungen sind in Tabelle 3.25 zusammengefasst. Wegen des kleineren Atomradius der Ca-Atome sollten die Gitterparameter

Tabelle 3.25.: Kristallographische Parameter von Proben mit den nominellen Zusammensetzungen  $\text{Sr}_{0,95}\text{Ca}_{0,05}\text{ZnSn}$ ,  $\text{Sr}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{ZnSn}$  und  $\text{SrZnSn}$  (vgl. Tabelle 3.1).

	<b>SrZnSn</b>	<b>Sr<sub>0,95</sub>Ca<sub>0,05</sub>ZnSn</b>	<b>Sr<sub>0,9</sub>Ca<sub>0,1</sub>ZnSn</b>
$a / \text{\AA}$	4,625(1)	4,626(1)	4,619(1)
$c / \text{\AA}$	9,056(2)	9,073(2)	9,033(2)
Strahlung	Cu- $K_{\alpha,1}$	Mo- $K_{\alpha,1}$	
$R_{\text{exp}} / \%$	1,65	3,83	2,96
$R_{\text{wp}} / \%$	3,09	11,85	10,24
$R_{\text{p}} / \%$	1,92	7,01	6,15
$GoF$	1,87	3,10	3,46

$a$  und  $c$  kleiner werden. Die Probe mit 5 % Ca-Anteil weist jedoch einen größeren Gitterparameter  $c$  als der Literaturwert von  $\text{SrZnSn}$  auf. Die Gütewerte der Verfeinerungen  $> 10 \%$  zeigen die geringe Aussagekraft dieser Anpassung. Anhand der Parameter konnte keine Aussage zum Einbau von Ca-Atomen in die Struktur getroffen werden.

Abbildung 3.52 zeigt die Pulverdiffraktogramme von Proben der nominellen Zusammensetzung  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{ZnSn}$  mit  $x = 0,05$  und  $0,1$ . Die Diffraktogramme zeigen die erwarteten Reflexe. Die Proben sind phasenrein. Es wurde keine Veränderung durch die Verdichtung beobachtet. Tabelle 3.26 fasst die Ergebnisse der Verfeinerungen zusammen. Der Vergleich der Gitterparameter mit den Werten der un-

Tabelle 3.26.: Kristallographische Parameter von Proben mit den nominellen Zusammensetzungen  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{ZnSn}$  mit  $x = 0,05$  und  $0,1$  sowie  $\text{SrZnSn}$  (vgl. Tabelle 3.1).

	<b>SrZnSn</b>	<b>Sr<sub>0,95</sub>La<sub>0,05</sub>ZnSn</b>	<b>Sr<sub>0,9</sub>La<sub>0,1</sub>ZnSn</b>	
			Synthese	Verdichtung
$a / \text{\AA}$	4,625(1)	4,6255(4)	4,6253(4)	4,6236(4)
$c / \text{\AA}$	9,057(1)	9,068(1)	9,0457(8)	9,0477(9)
Strahlung	Cu- $K_{\alpha,1}$	Mo- $K_{\alpha,1}$		
$R_{\text{exp}} / \%$	1,65	5,84	4,38	4,16
$R_{\text{wp}} / \%$	3,09	6,82	6,40	6,10
$R_{\text{p}} / \%$	1,92	5,36	4,90	4,65
$GoF$	1,87	1,17	1,46	1,47

substituierten Probe zeigt, dass nur eine geringe Änderung der Gitterparameter  $a$  noch von  $c$  durch die Substitution zu beobachten war. Die ähnlichen Atomradien der Sr- und La-Atome können hier als Ursache genannt werden. Die Parameter bestätigen weiterhin, dass sich die Probe durch die Verdichtung nicht verändert.

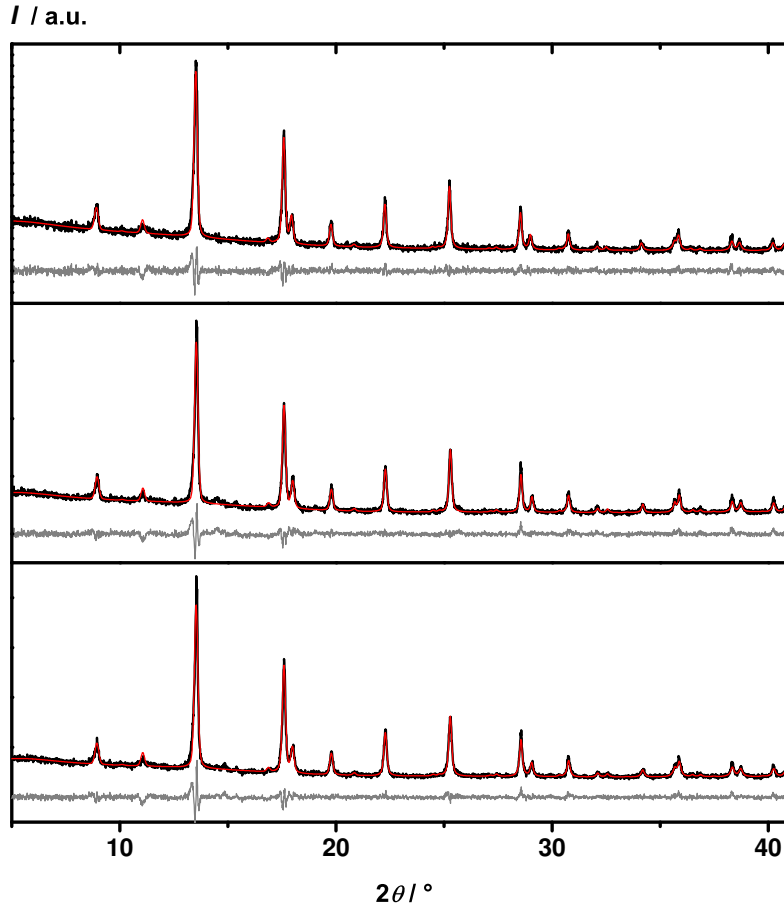


Abb. 3.52.: Pulverdiffraktogramme von  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{ZnSn}$  (schwarz: beobachtet, rot: berechnet, grau: Differenz); oben: nominelle Zusammensetzung  $\text{Sr}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{ZnSn}$ ; Mitte: nominelle Zusammensetzung  $\text{Sr}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{ZnSn}$ ; unten: nominelle Zusammensetzung  $\text{Sr}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{ZnSn}$  nach Verdichtung.

Das Pulverdiffraktogramm von einer Probe mit den nominellen Zusammensetzungen  $\text{Sr}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{ZnSn}$  ist in Abbildung 3.53 dargestellt. Es treten zwei Fremdreflexe auf, die nicht identifiziert werden konnten. Das Verhältnis der Reflexe zum Untergrund ist ähnlich gut wie bei den Diffraktogrammen der La dotierten Proben. Die Gitterparameter sind in Tabelle 3.27 aufgeführt. Da die Atomradien der Eu- und Sr-Atome

Tabelle 3.27.: Kristallographische Parameter von einer Probe mit den nominellen Zusammensetzungen  $\text{Sr}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{ZnSn}$  und  $\text{SrZnSn}$  (vgl. Tabelle 3.1).

	<b>SrZnSn</b>	<b>Sr<sub>0,95</sub>Eu<sub>0,05</sub>ZnSn</b>
$a / \text{\AA}$	4,625(1)	4,6255(4)
$c / \text{\AA}$	9,057(1)	9,060(2)
Strahlung	Cu- $K_{\alpha,1}$	Mo- $K_{\alpha,1}$
$R_{\text{exp}} / \%$	1,65	3,82
$R_{\text{wp}} / \%$	3,09	6,22
$R_{\text{p}} / \%$	1,92	4,66
$GoF$	1,87	1,63



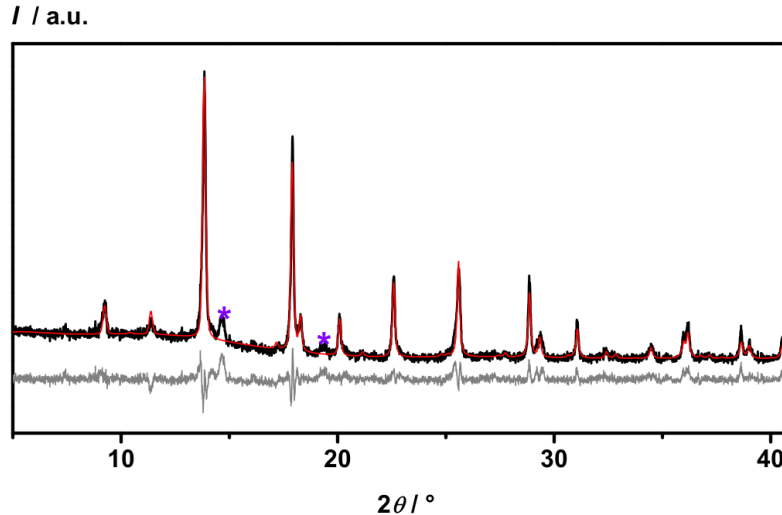


Abb. 3.53.: Pulverdiffraktogramm von einer Probe der nominellen Zusammensetzung  $\text{Sr}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{ZnSn}$  (schwarz: beobachtet, rot: berechnet, grau: Differenz).

sehr ähnlich sind, kann anhand der Gitterparameter der Einbau von Europium nicht bewiesen werden. Sowohl  $a$  als auch  $c$  sind sehr ähnlich zu denen der Phase  $\text{SrZnSn}$ .

Die Gitterparameter und röntgenographischen Dichten der Verbindungen  $\text{Sr}_{1-x}\text{A}_x\text{ZnSn}$  ( $A = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Eu}, \text{La}$ ) werden in Abbildung 3.54 miteinander verglichen. Den Diagrammen wurden gestrichelte Linien

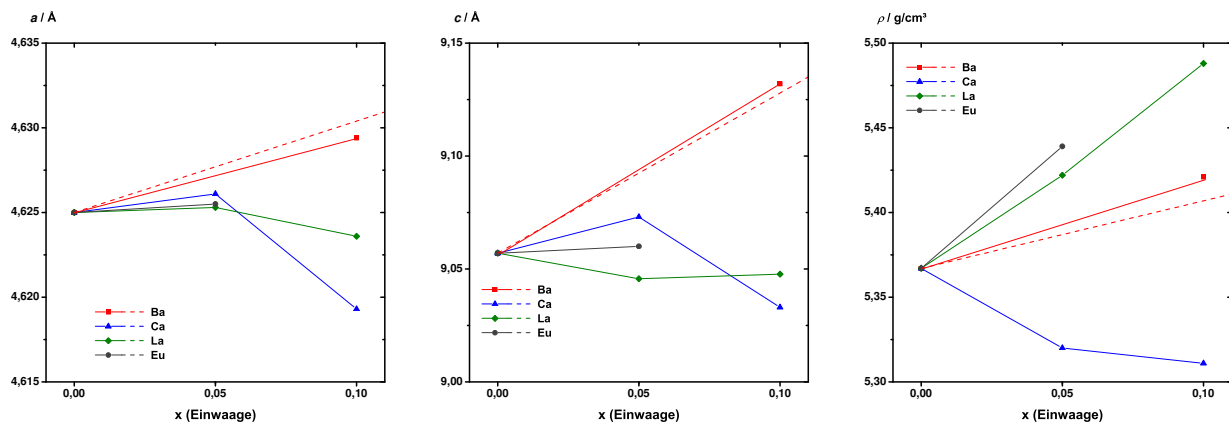


Abb. 3.54.: Gitterparameter und Dichten der Dotierungsreihe  $\text{Sr}_{1-x}\text{A}_x\text{ZnSn}$  ( $A = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{La}, \text{Eu}$ ).

en hinzugefügt, die die Gitterparameter der Phase  $\text{SrZnSn}$  und seinen Homologen verbindet. Aufgetragen wurden die Gitterparameter  $a$  und  $c$  sowie die Dichte  $\rho$  jeweils gegen den Dotierungsgrad  $x$ . Die Gitterparameter wurden gemäß der Gruppe-Untergruppe-Beziehungen angepasst (vergleiche Abbildung 3.2). Wurde mit Ba-Atomen substituiert, folgen die Parameter für die 10 % Probe der Vegard'schen Regel und steigen sowohl für  $a$  als auch für  $c$  linear an. Erhöhte man den Anteil, konnten deutliche Abweichungen festgestellt werden.

Die Dotierung mit Ga-Atomen auf der Zn-Position wurde untersucht und die Ergebnisse sind in Abbildung 3.55 dargestellt. Beide Diffraktogramme zeigen, dass die Verbindungen unter den beschriebenen Bedingungen einphasig erhalten wurden. Die Differenzkurven weisen keine signifikanten Abweichungen der beobachteten von den berechneten Intensitäten auf. Tabelle 3.28 fasst die Ergebnisse der Rietveld-Analysen

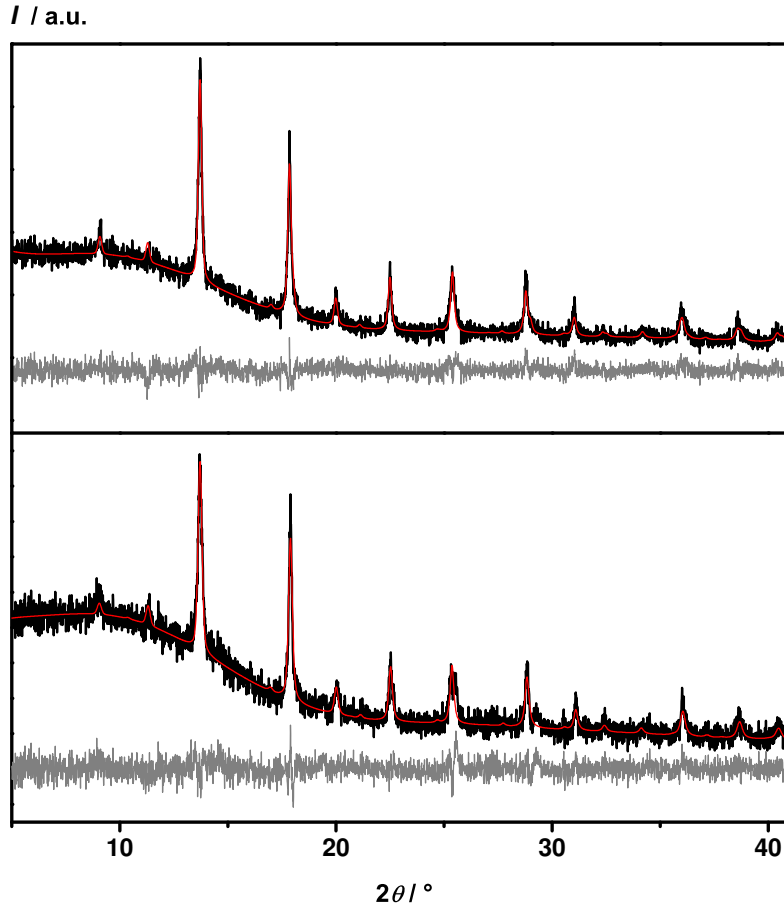


Abb. 3.55.: Pulverdiffraktogramme von  $\text{SrZn}_{1-y}\text{Ga}_y\text{Sn}$  (schwarz: beobachtet, rot: berechnet, grau: Differenz)); oben: nominelle Zusammensetzung  $\text{SrZn}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{Sn}$ ; unten: nominelle Zusammensetzung  $\text{SrZn}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{Sn}$ .

zusammen. Die Atomradien der Zn- und Ga-Atome ähneln sich, weshalb keine signifikante Änderung der

Tabelle 3.28.: Kristallographische Parameter von Proben der nominellen Zusammensetzung  $\text{SrZn}_{1-y}\text{Ga}_y\text{Sn}$  mit  $y = 0,1$  und  $0,2$  sowie  $\text{SrZnSn}$  (vgl. Tabelle 3.1).

	<b>SrZnSn</b>	<b>SrZn<sub>0,9</sub>Ga<sub>0,1</sub>Sn</b>	<b>SrZn<sub>0,8</sub>Ga<sub>0,2</sub>Sn</b>
$a / \text{\AA}$	4,625(1)	4,621(1)	4,612(1)
$c / \text{\AA}$	9,057(1)	9,153(3)	9,191(4)
Strahlung	Cu- $K_{\alpha,1}$	Mo- $K_{\alpha,1}$	
$R_{\text{exp}} / \%$	1,65	4,86	4,85
$R_{\text{wp}} / \%$	3,09	4,96	5,24
$R_{\text{p}} / \%$	1,92	3,92	4,10
$GoF$	1,87	1,06	1,08

Gitterparameter sowie der Dichte erwartet wurde. Jedoch wurde eine leichte Verringerung von  $a$  mit  $x$  und ein Anstieg von  $c$  bei sinkender Dichte im Vergleich zur Phase  $\text{SrZnSn}$  experimentell beobachtet.

Es wurde versucht, Sn durch Si zu ersetzen. Die Pulverdiffraktogramme von Proben der nominellen Zusammensetzung  $\text{SrZnSn}_{1-z}\text{Si}_z$  ( $z = 0,05, 0,1$ ) sind in den Abbildungen 3.56 und 3.57 dargestellt, jeweils nach der Synthese und nach der Verdichtung. Für die Probe mit  $z = 0,05$  beobachtet man eine sehr guten

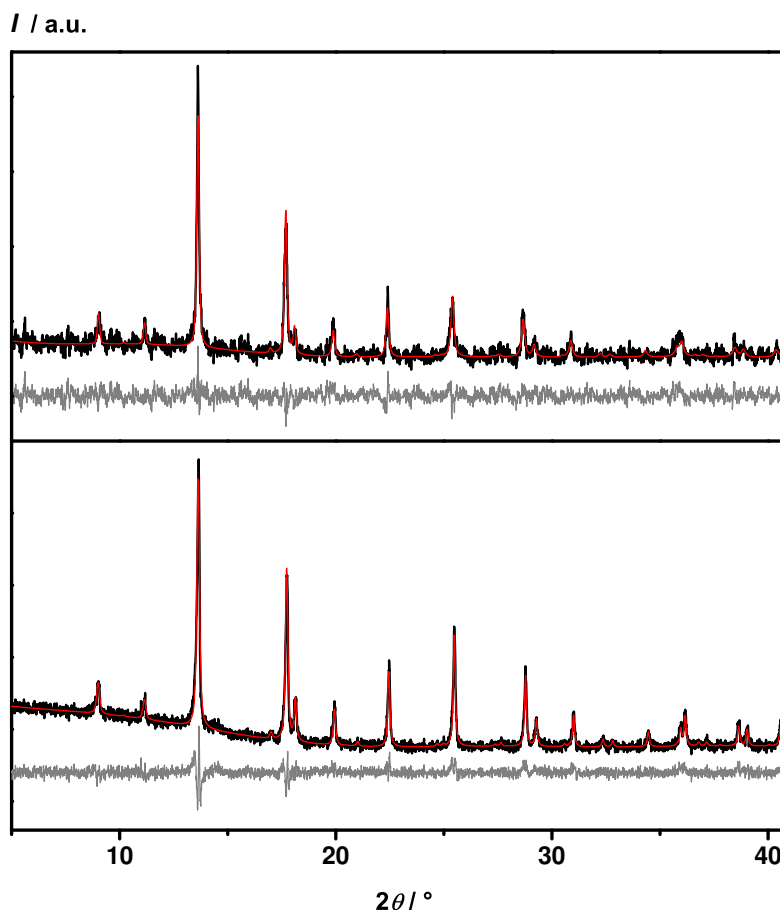


Abb. 3.56.: Pulverdiffraktogramme von Proben der nominellen Zusammensetzung  $\text{SrZnSn}_{0,95}\text{Si}_{0,05}$  (schwarz: beobachtet, rot: berechnet, grau: Differenz); oben: nach Synthese, unten: nach Verdichtung.

Übereinstimmung der theoretischen und experimentellen Intensitäten. Die Verdichtung mit FAST führte zu einer Verbesserung der Daten. Auch nach der Verdichtung konnten keine Fremdreﬂexe beobachtet werden. Die Substitution von 10 % Sn- mit Si-Atomen war ebenfalls erfolgreich, wie die Pulverdiffraktogramme zeigen (Abb. 3.57). Die Ergebnisse der Rietveld-Analysen, bei denen die Gitterparameter verfeinert wurden, sind in Tabelle 3.29 zusammengefasst.

Die Pulverdiffraktogramme von Proben der nominellen Zusammensetzung  $\text{SrZnSn}_{1-z}\text{Sb}_z$  ( $z = 0,05, 0,2$ ) sind in Abbildung 3.58 dargestellt. Die Anpassung des oberen Diffraktogramms, das von der Probe mit 5 % Sb aufgenommen wurde, weist geringe Abweichungen von dem Pulverdiffraktogramm der unsubstituierten Probe auf. Einzelne Reflexe wurden ungenügend angepasst. Die Intensität des Reflexes bei  $11^\circ$  wurde zu groß berechnet, während bei höheren Winkeln unterschätzt wurde. Der Einbauversuch von 20 % Sb-Atomen lieferte ein Diffraktogramm, das mit dem Strukturmodell von  $\text{SrZnSn}$  angepasst werden konnte. Lediglich ein nicht identifizierbarer Fremdreﬂex bei  $14^\circ$  wurde detektiert. Tabelle 3.30 zeigt die verfeinerten Gitterparameter. Da sich die Atomradien der Sn- und Sb-Atome nur geringfügig unterscheiden, sollten sich

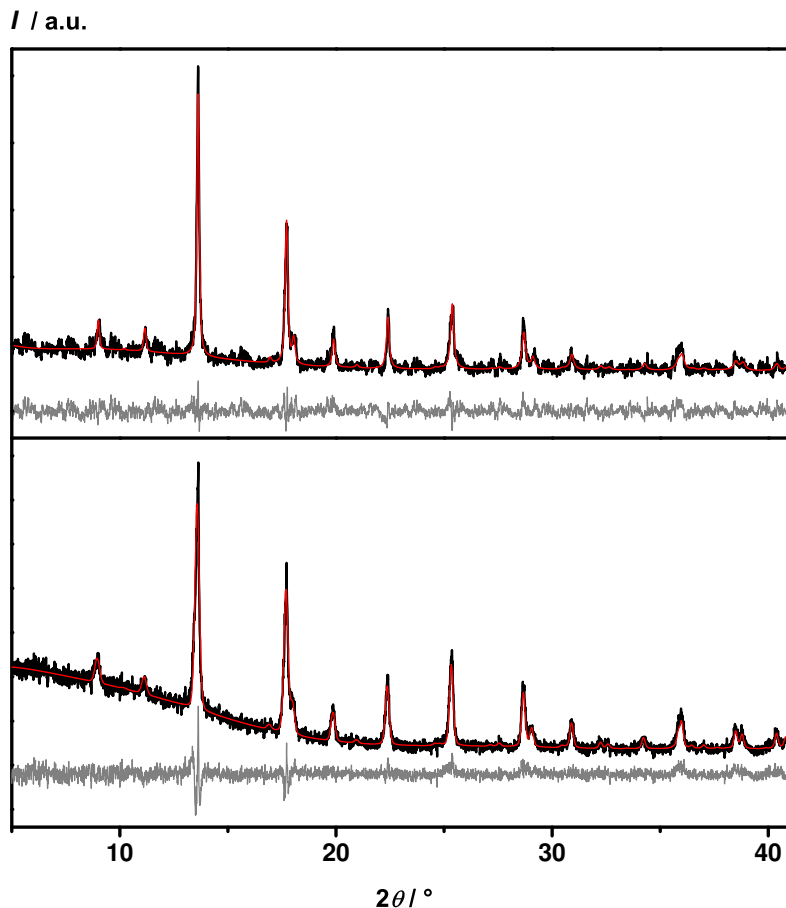


Abb. 3.57.: Pulverdiffraktogramme von Proben der nominellen Zusammensetzung  $\text{SrZnSn}_{0,9}\text{Si}_{0,1}$  (schwarz: beobachtet, rot: berechnet, grau: Differenz); oben: nach Synthese, unten: nach Verdichtung.

Tabelle 3.29.: Kristallographische Parameter von Proben der nominellen Zusammensetzung  $\text{SrZnSn}_{1-z}\text{Si}_z$  mit  $z = 0,05$  und  $0,1$  sowie  $\text{SrZnSn}$  (vgl. Tabelle 3.1).

	<b>SrZnSn</b>	<b>SrZnSn<sub>0,95</sub>Si<sub>0,05</sub></b>		<b>SrZnSn<sub>0,9</sub>Si<sub>0,1</sub></b>	
		Synthese	Verdichtung	Synthese	Verdichtung
$a / \text{\AA}$	4,625(1)	4,618(1)	4,589(1)	4,613(1)	4,608(1)
$c / \text{\AA}$	9,057(1)	9,032(3)	8,979(1)	9,056(2)	9,064(2)
Strahlung	Cu- $K_{\alpha,1}$	Mo- $K_{\alpha,1}$			
$R_{\text{exp}} / \%$	1,65	7,88	4,54	5,02	3,18
$R_{\text{wp}} / \%$	3,09	10,68	5,34	8,46	5,23
$R_p / \%$	1,92	8,51	4,13	6,78	4,06
$GoF$	1,87	1,36	1,18	1,68	1,64

die Gitterparameter wenig ändern. Der direkte Vergleich der Gitterparameter  $a$  und  $c$  der dotierten Proben zeigt geringe Abweichungen von den Werten der Phase  $\text{SrZnSn}$ . Eine Tendenz ist nicht erkennbar.

Abbildung 3.59 stellt die Gitterparameter und Dichten der mit Ga-, Si- und Sb-Atomen dotierten Proben in Abhängigkeit der Stoffmengenanteile substituierender Elemente dar. Betrachtet man die Ergebnisse der

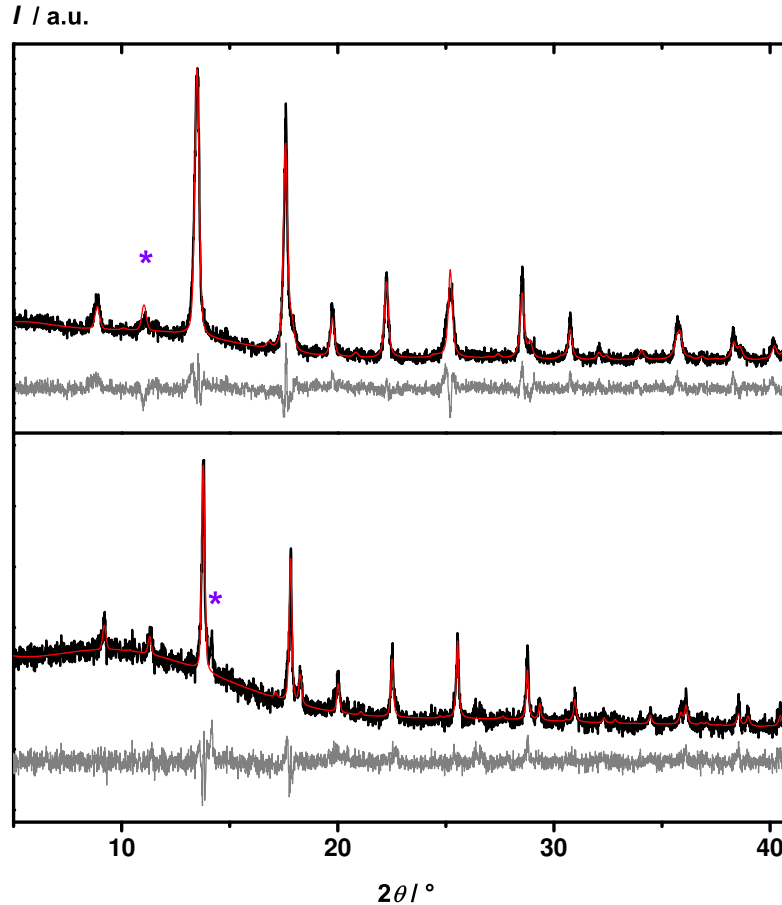


Abb. 3.58.: Pulverdiffraktogramme von  $\text{SrZnSn}_{1-x}\text{Sb}_x$  (schwarz: beobachtet, rot: berechnet, grau: Differenz); oben: nominelle Zusammensetzung  $\text{SrZnSn}_{0,95}\text{Sb}_{0,05}$ ; unten: nominelle Zusammensetzung  $\text{SrZnSn}_{0,8}\text{Sb}_{0,1}$ .

Tabelle 3.30.: Kristallographische Parameter von Proben der nominellen Zusammensetzung  $\text{SrZnSn}_{1-x}\text{Sb}_x$  mit  $x = 0,05$  und  $0,2$  sowie  $\text{SrZnSn}$  (vgl. Tabelle 3.1).

	<b>SrZnSn</b>	<b>SrZnSn<sub>0,95</sub>Sb<sub>0,05</sub></b>	<b>SrZnSn<sub>0,8</sub>Sb<sub>0,2</sub></b>
$a / \text{\AA}$	4,625(1)	4,622(1)	4,630(1)
$c / \text{\AA}$	9,057(1)	9,093(2)	9,031(2)
Strahlung	Cu- $K_{\alpha,1}$	Mo- $K_{\alpha,1}$	
$R_{\text{exp}} / \%$	1,65	5,84	4,16
$R_{\text{wp}} / \%$	3,09	6,82	6,10
$R_{\text{p}} / \%$	1,92	5,36	4,65
$GoF$	1,87	1,17	1,47

Dotierung mit Ga-Atomen (rot), dann zeigt der Gitterparameter  $a$  die erwartete Veränderung. Wurde mit Si-Atomen substituiert, wird  $a$  mit steigendem Substitutionsgrad kleiner, während  $c$  nur eine geringe Änderung erfährt. Vergleicht man mit dem erwarteten Verhalten, stimmen die Ergebnisse für  $c$  und die Dichte sehr gut überein,  $a$  hingegen weicht ab.

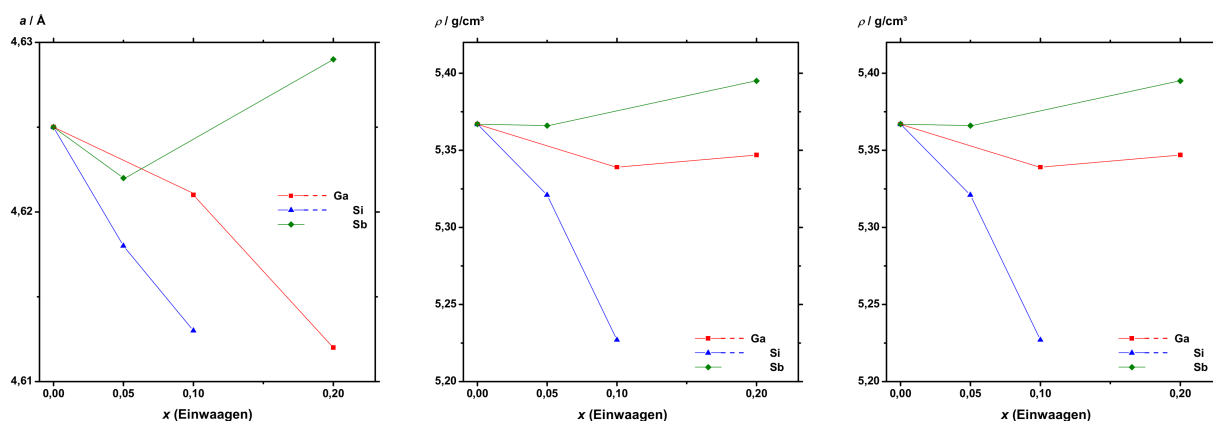


Abb. 3.59.: Gitterparameter und Dichten von  $\text{SrZn}_{1-y}\text{Ga}_y\text{Sn}_{1-z}\text{Tt}_z$  ( $\text{Tt} = \text{Si}, \text{Sb}$ ).

### 3.2.4.4 Thermoelektrische Eigenschaften

Die thermoelektrischen Eigenschaften der Verbindungen wurden nach der Verdichtung untersucht, wobei erwartet wurde, dass die Substitutionen der Sr- gegen Ca-/Ba-Atome und der Sn- gegen Si-Atome sich hauptsächlich auf die Wärmeleitfähigkeiten auswirken sollten. Die Dotierungen mit La-, Eu-, Ga- und Sb-Atomen hingegen sollten neben  $\kappa$  auch die elektrischen Leitfähigkeiten und die Seebeck-Koeffizienten beeinflussen und so eine Aussage über die optimale Ladungsträgerkonzentration in  $\text{SrZnSn}$  ermöglichen. Die Messungen von  $\sigma$  und  $\alpha$  wurden für allen Proben im Bereich von RT bis 600 °C durchgeführt. Dabei betrug die Schrittweite 50 K, drei Messungen wurden pro Temperatur durchgeführt. Die Heizrate betrug 10 K/min und die Gradientenheizung wurde auf 50 K eingestellt. Die Ergebnisse der Messungen werden mit den Ergebnissen, die für  $\text{SrZnSn}$  erhalten wurden, verglichen.

Die Daten, die für die Proben, in denen Sr- durch Ca- oder Ba-Atome ( $x = 0,05, 0,1$ ) substituiert wurde, sind in Abbildung 3.60 dargestellt. Die Kurven zeigen, dass die Substitution einen Effekt sowohl auf  $\alpha$  als auch  $\sigma$  hat, der vom Substitutionsgrad abhängig ist. Die Substitution mit Ca-Atomen führt zu einer Schrumpfung der Elementarzelle. Die Probe, die mit 5 % Ca dotiert war, zeigte für die elektrische Leitfähigkeit die niedrigsten Werte (2560 - 1500  $\text{S/cm}$ ). Bei 10 % Ca wurden elektrische Leitfähigkeiten zwischen 2830 und 1560  $\text{S/cm}$  beobachtet. Auch der Einbau von Ba erniedrigte  $\sigma$ . Die elektrischen Leitfähigkeiten für die Probe mit 10 % Ba betrugen 2960 bis 1900  $\text{S/cm}$ . Die durch Substitution hervorgerufenen Änderungen der elektrischen Leitfähigkeiten im Vergleich zu  $\text{SrZnSn}$  belaufen sich auf bis zu 27 %. Die Substitution hat einen starken Einfluss auf die Mobilität  $\mu$ , wohingegen der Einfluss auf die Ladungsträgerkonzentration  $\eta$  und dadurch indirekt auf den Seebeck-Koeffizienten gering sein sollte. Eine Bestätigung dieser Annahme liefern die Seebeck-Koeffizienten, sich reziprok zu  $\eta$  verhalten. Eine Reduktion der Werte im Vergleich zu  $\text{SrZnSn}$  ist auch hier zu beobachten und ist für die Probe mit 10 % Ba am größten (ca. 16 %, 38,7 - 54,1  $\mu\text{V/K}$ ). Die Seebeck-Koeffizienten der mit 10 % Ca dotierten Probe sind bei niedrigen Temperaturen kleiner als die von  $\text{SrZnSn}$ , bei höheren Temperaturen sind sie vergleichbar (38 - 58  $\mu\text{V/K}$ ). Hier zeigt sich erneut, dass die Probe mit 5 % Ca eine größere Veränderung erfährt (40 - 51  $\mu\text{V/K}$ ). Die  $\alpha$ -Werte der mit 10 % Ba dotierten Probe liegen im Bereich von 38 bis 54  $\mu\text{V/K}$ . Weiterhin konnte beobachtet werden, dass die Maxima der Seebeck-Koeffizienten bei verschiedenen Temperaturen lagen.

Die Seebeck-Koeffizienten und elektrische Leitfähigkeiten weiterer auf der Sr-Position dotierten Verbindungen sind in Abhängigkeit von der Temperatur in Abbildung 3.61 aufgetragen. Die Dotierung mit

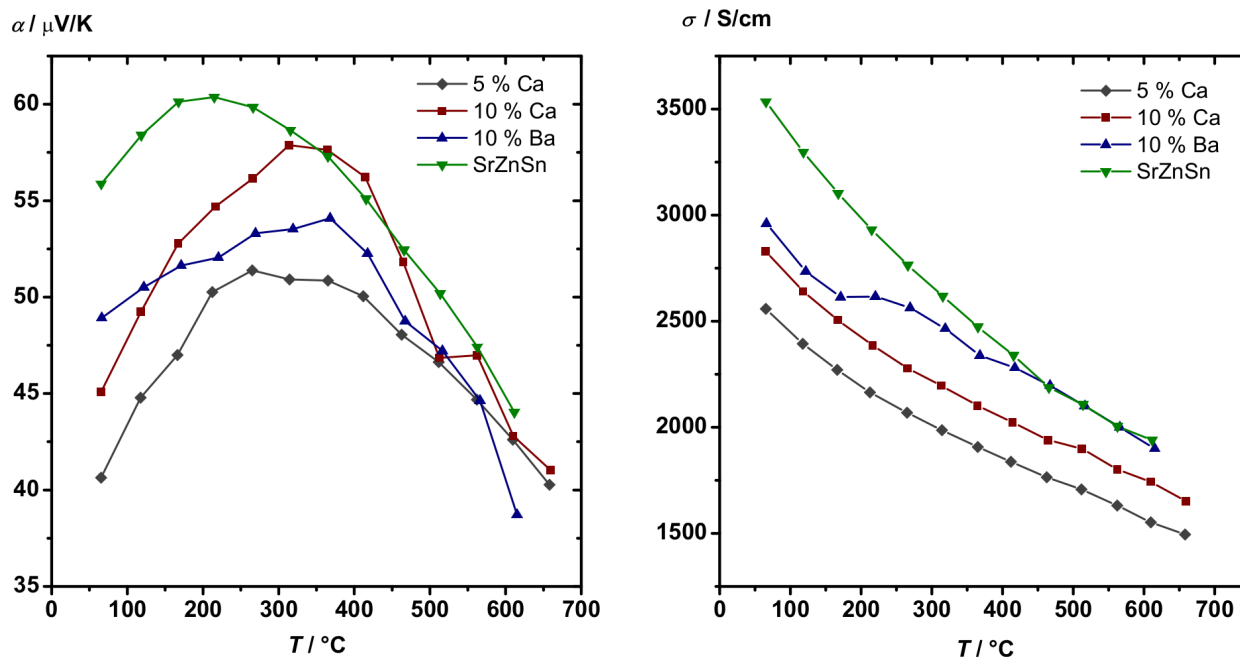


Abb. 3.60.: Thermoelektrische Charakterisierung der auf der Sr-Position mit Ca oder Ba substituierten Proben von SrZnSn (1); links: Seebeck-Koeffizienten; rechts: elektrische Leitfähigkeiten.

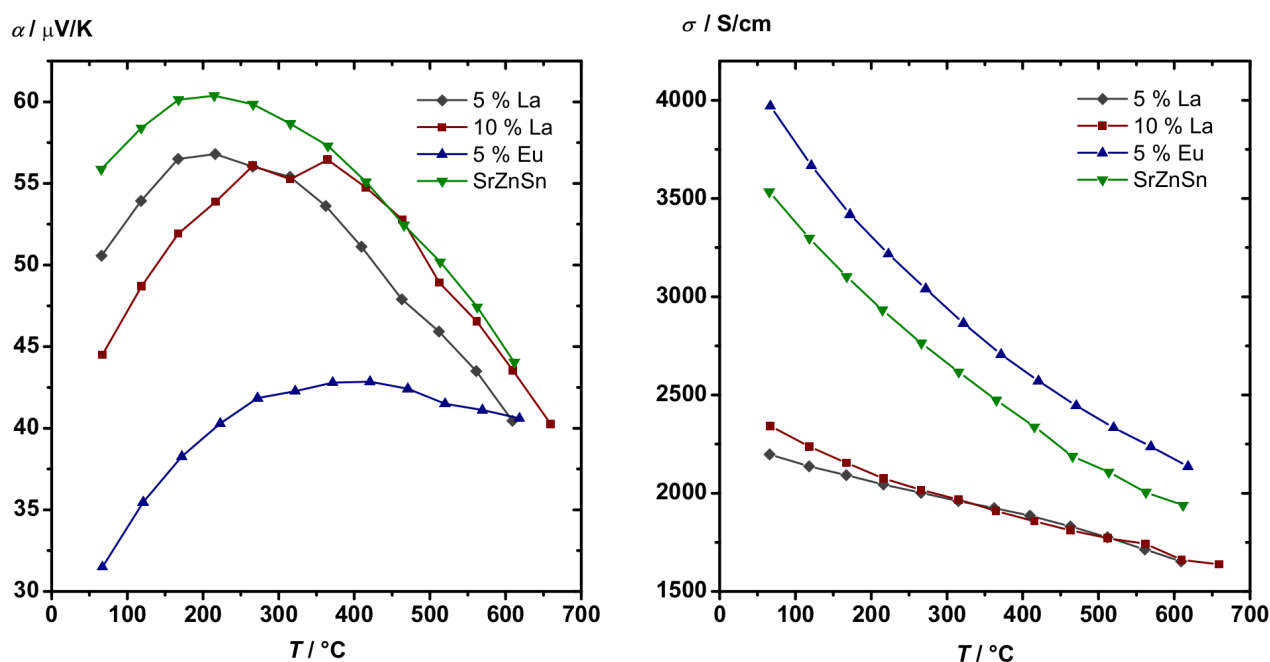


Abb. 3.61.: Thermoelektrische Charakterisierung der auf der Sr-Position mit La oder Eu dotierten Proben von SrZnSn (1); links: Seebeck-Koeffizienten; rechts: elektrische Leitfähigkeiten.

La-Atomen führt zu einer Erhöhung der Valenzelektronenzahl der Verbindung, während Europium sowohl tri- als auch divalent vorliegen kann und primär die Zustandsdichten am Fermi-Niveau erhöhen sollte. Die Betrachtung der elektrischen Leitfähigkeiten der mit Eu dotierten Probe bekräftigt die Vermutung, dass das Europium hier divalent vorliegt.  $\sigma$  ist über den gesamten Temperaturbereich größer als bei SrZnSn und

sinkt mit  $T$  von 3970 auf 2130  $\text{S/cm}$ . Dadurch verringern sich die maximalen Seebeck-Koeffizienten um 29 % auf 43  $\mu\text{V/K}$ . Die Dotierung mit Lanthan zeigt für die elektrischen Leitfähigkeiten den erwarteten Effekt.  $\sigma$  wird für beide Substitutionsgrade deutlich um 34 % verringert, man beobachtet jedoch keinen Unterschied bei höheren Temperaturen zwischen der mit fünf- und zehn Prozent dotierten La-Probe ( $\sigma(510^\circ\text{C}) = 1770 \text{ S/cm}$ ). Die höher dotierte Probe zeigt unerwarteterweise größere Leitfähigkeiten. Ein Wechsel des Leitungstyps kann anhand der Messung des Seebeck-Koeffizienten ausgeschlossen werden. Als Konsequenz der Dotierung sollte die Ladungsträgerkonzentration vermindert sein, was den Seebeck-Koeffizienten positiv beeinflussen sollte. Jedoch beobachtet man eine geringfügige Abnahme von  $\alpha$  auf 57  $\mu\text{V/K}$ . Beide Proben zeigen vergleichbare Werte, wobei die Temperatur des Maximums verschoben ist. Als mögliche Ursache kommt eine stark anisotrope elektrische Leitfähigkeit der Verbindung in Frage, die aus der Anisotropie des ZrBeSi-Strukturtyps resultieren könnte. Die Überlagerung der richtungsabhängigen elektrischen Leitfähigkeiten mit unterschiedlichen Leitungsmechanismen führt zur Verminderung von  $\alpha$ . Weitere Ladungsträger zeigen nicht das erwartete Ergebnis, da keine Rekombination von Löchern und Elektronen stattfindet und die überschüssigen Elektronen zusätzlich zu den Löchern vorliegen.

Die Ergebnisse der Dotierung mit Ga-Atomen auf der Zn-Position ist in Abbildung 3.62 dargestellt. Wie

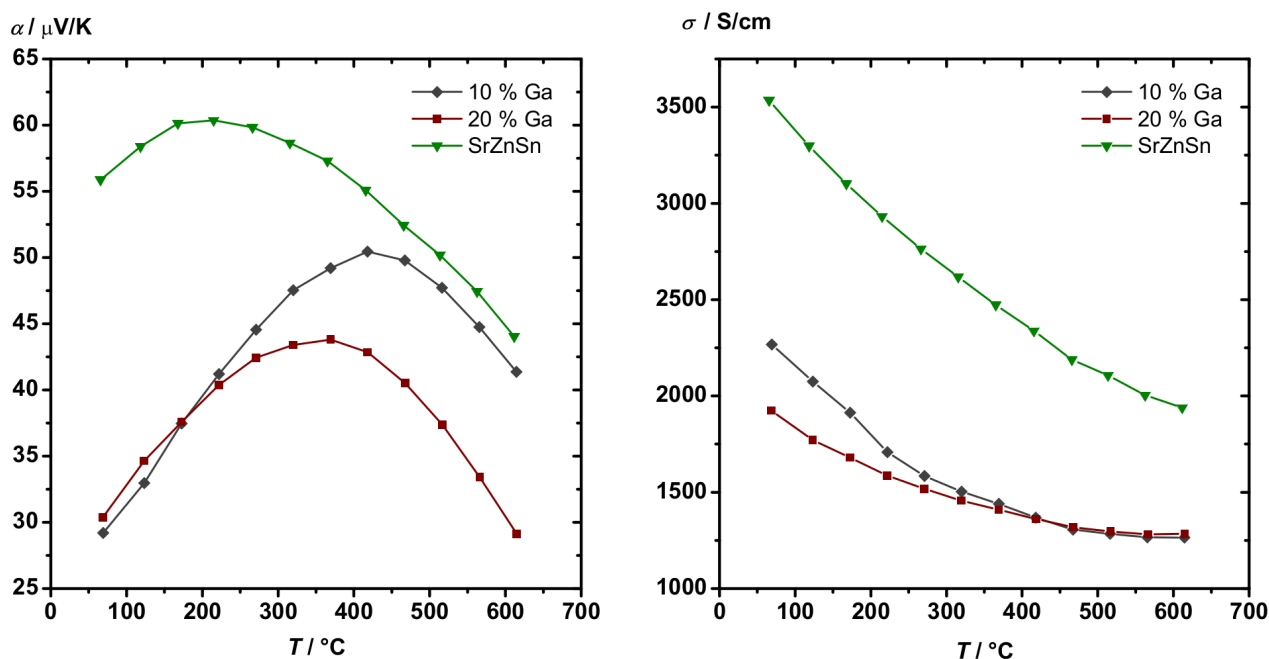


Abb. 3.62.: Thermoelektrische Charakterisierung der auf der Zn-Position mit Ga dotierten Proben von SrZnSn (1); links: Seebeck-Koeffizienten; rechts: elektrische Leitfähigkeiten.

auch schon bei den mit La dotierten Proben sinkt die elektrische Leitfähigkeit deutlich.  $\sigma$  der 10 % Ga enthaltenden Probe verringert sich um 36 % auf 2270  $\text{S/cm}$  bei 70  $^\circ\text{C}$ , die Reduzierung für die mit 20 % dotierte Probe liegt bei 46 % ( $\sigma = 1920 \text{ S/cm}$ ). Erneut wurde beobachtet, dass der Verlauf der Kurven sich mit steigendem  $T$  annähert und die Werte ab einer bestimmten Temperatur gleich sind ( $\sigma(610^\circ\text{C}) = 1280 \text{ S/cm}$ ). Eine mögliche Erklärung ist die bereits oben angesprochene Anisotropie der Struktur. Während die elektrische Leitfähigkeit, wie gewollt, gesenkt wurde, beobachtet man die erwartete Steigerung der Seebeck-Koeffizienten beider Proben erneut nicht. Eine Verringerung tritt auf, die für die 20 % Ga enthaltende Probe größer ist. Das Maximum dieser Probe liegt bei  $\alpha(370^\circ\text{C}) = 43 \mu\text{V/K}$ , das der 10 % Ga enthaltenden Probe



bei  $\alpha(420\text{ °C}) = 50\text{ }\mu\text{V/K}$ . Ähnlich wie bei der La-Dotierung lässt sich somit das Maximum in Abhängigkeit vom Stoffmengenanteil verschieben.

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Messungen der elektrischen Leitfähigkeiten und der Seebeck-Koeffizienten von Proben, die auf der Sn-Position dotiert wurden (Abbildung 3.63), vorgestellt. Es wurde

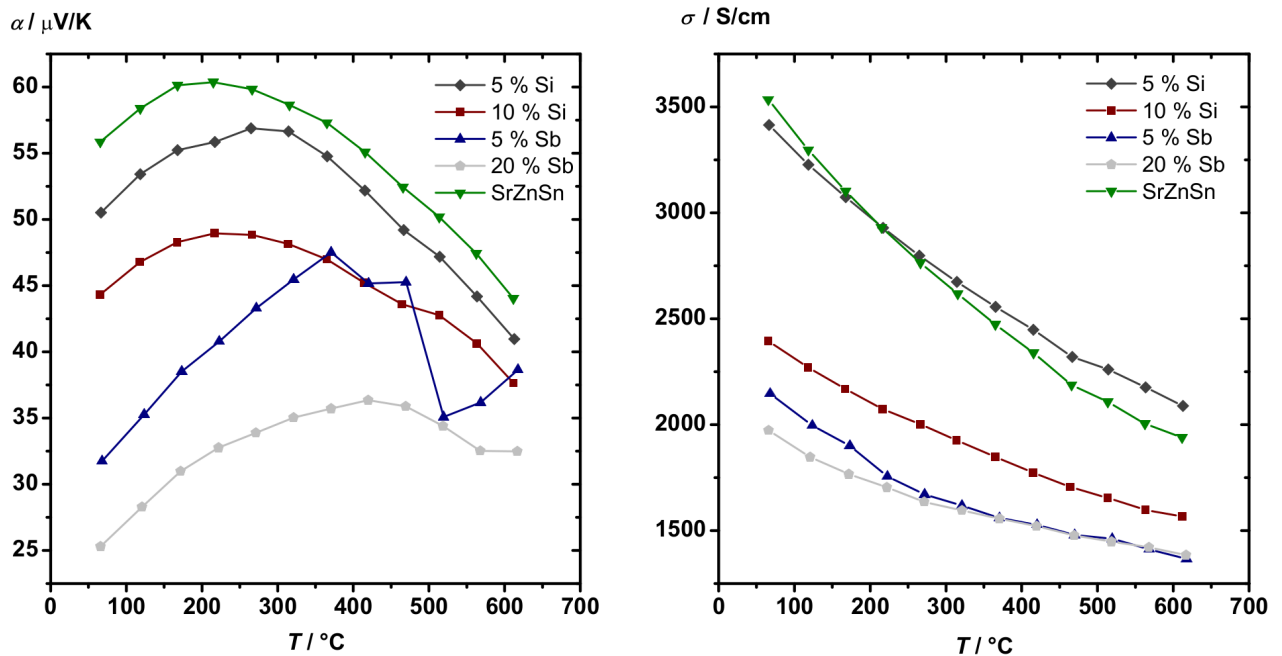


Abb. 3.63.: Thermoelektrische Charakterisierung der auf der Sn-Position mit Si oder Sb dotierten Proben von SrZnSn (1); links: Seebeck-Koeffizienten; rechts: elektrische Leitfähigkeiten.

versucht, mit 5 oder 10 % Si-Atomen oder mit 5 oder 20 % Sb-Atomen zu dotieren. Die Effekte, die für den Einbau von Dotierungsmitteln in die Struktur erwartet werden, wurden bereits oben diskutiert. Im Falle der Si-Substitution weichen die elektrischen Leitfähigkeiten für die Probe mit 5 % Si über den gesamten Temperaturbereich nur geringfügig von denen von SrZnSn ab ( $3400 - 2100\text{ S/cm}$ ). Die mit nominell 10 % Si dotierte Probe bestätigt das erwartete Verhalten nicht und hat niedrigere elektrische Leitfähigkeiten als SrZnSn im Bereich von  $2400 - 1560\text{ S/cm}$ . Mögliche Gründe für die Abweichung sind unter anderem, dass nicht alle Ca-Atome eingebaut wurden. Die mit Sb dotierten Proben zeigen eine deutliche Verminderung der elektrischen Leitfähigkeiten, allerdings ist kein Trend zu erkennen. Die mit 5 und 20 % Sb dotierten Proben zeigen bei niedrigen Temperaturen geringe Unterschiede in  $\sigma$ . Bei höheren Temperaturen ist die elektrische Leitfähigkeit annähernd gleich. Dieses Verhalten wurde bereits sowohl bei der Dotierung mit La- als auch mit Ga-Atomen beobachtet. Betrachtet man die Seebeck-Koeffizienten der mit 5 % Si dotierten Probe, sieht man auch hier kaum Abweichungen. Das Maximum von  $\alpha$  ist zu höherem  $T = 270\text{ }^{\circ}\text{C}$  verschoben und liegt bei  $57\text{ }\mu\text{V/K}$ . Für die Proben mit Sb-Anteil wurde als Konsequenz der verminderten elektrischen Leitfähigkeiten eine Steigerung der Seebeck-Koeffizienten erwartet. Jedoch wurde eine deutliche Erniedrigung von  $\alpha$  beobachtet. Interessanterweise zeigte die Probe mit 20 % Sb die niedrigsten Seebeck-Koeffizienten aller Verbindungen mit  $\alpha = 36\text{ }\mu\text{V/K}$  im Maximum bei  $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Die 5 % Sb enthaltende Probe hat ihr Maximum bei  $370\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit  $\alpha = 47\text{ }\mu\text{V/K}$ . Bei höheren Temperaturen war eine Unstetigkeit zu beobachten, die nicht bei der Messung der elektrischen Leitfähigkeiten detektiert worden war. Generell wurden die Maxima der mit Sb dotierten Proben zu höheren Temperaturen verschoben.

Zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeiten wurden die Dichten der Formkörper mit dem Pyknometer bestimmt und mit den aus dem Beugungsexperiment erhaltenen kristallographischen und den geometrischen Dichten verglichen. Die Verdichtung wurde aus dem Quotienten der gemessenen und der kristallographischen Dichte erhalten. Alle Daten werden in Tabelle 3.31 zusammengefasst. Zur Berechnung von  $\kappa$  wurde, sofern vorhanden, die mit dem Gaspyknometer bestimmte Dichte verwendet, ansonsten die geometrische.

Tabelle 3.31.: Dichten und relative Verdichtung von  $\text{Sr}_{1-x}(\text{Ca/Ba/La/Eu})_x\text{Zn}_{1-y}\text{Ga}_y\text{Sn}_{1-z}(\text{Si/Sb})_z$ . (\* auf 100 % gesetzt)

Verbindungen	$\rho_{\text{cryst.}}$	$\rho_{\text{pyc.}}$	$\rho_{\text{geo.}}$	$\frac{\rho_{\text{pyc.}}}{\rho_{\text{cryst.}}}$
		g/cm <sup>3</sup>		%
$\text{Sr}_{0,95}\text{Ca}_{0,05}\text{ZnSn}$	5,320	5,316	5,045	99,9
$\text{Sr}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{ZnSn}$	5,311	5,339	5,129	100*
$\text{Sr}_{0,9}\text{Ba}_{0,1}\text{ZnSn}$	5,421	5,408	5,240	99,7
$\text{Sr}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{ZnSn}$	5,422	5,483	5,190	100*
$\text{Sr}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{ZnSn}$	5,488	5,569	5,296	100*
$\text{Sr}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{ZnSn}$	5,439	-	5,305	97,5
$\text{SrZn}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{Sn}$	5,339	-	5,196	97,3
$\text{SrZn}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{Sn}$	5,347	-	5,242	98,0
$\text{SrZnSn}_{0,95}\text{Si}_{0,05}$	5,321	-	5,033	94,6
$\text{SrZnSn}_{0,9}\text{Si}_{0,1}$	5,227	-	4,953	94,8
$\text{SrZnSn}_{0,95}\text{Sb}_{0,05}$	5,366	5,429	5,200	100*
$\text{SrZnSn}_{0,8}\text{Sb}_{0,2}$	5,395	-	5,037	93,4

Alle Verdichtungen der Reihe liegen oberhalb 90 %, bezogen auf die kristallografischen Dichten. Wurde mit den pyknometrisch bestimmten Dichten gerechnet, lag die Verdichtung annähernd bei oder knapp oberhalb 100 %. Verdichtungen oberhalb 100 % beruhen auf Messfehlern und wurden daher auf 100\* % gesetzt. Wegen der Messungenauigkeit bei der Bestimmung der geometrischen Dichten sind die Abweichungen deutlich größer, wenn diese verwendet wurden.

Die thermischen Diffusivitäten und die spezifischen Wärmekapazitäten wurden simultan bestimmt. Die  $c_P$ -Werte der Proben wurden zusätzlich mit dem Dulong-Petit'schen Gesetz berechnet. Die gemessenen Daten von  $c_P$  weisen Schwankungen auf, die auf das Messsystem zurückzuführen sind. Da sie im Mittel in guter Übereinstimmung mit den kalkulierten sind, wurden zur Berechnung von  $\kappa$  die Werte nach Dulong-Petit verwendet. Die Ergebnisse für alle Verbindungen sind in Tabelle 3.32 zusammengefasst. Die thermischen Diffusivitäten wurden jeweils bis 600 °C bestimmt, wobei alle 50 K drei Wiederholungen erfasst wurden. Die Heizrate betrug stets 10 K/min, als Referenz wurde Pyroceram verwendet. Die gemessenen Daten sind grafisch in den Abbildungen 3.64 dargestellt. Die mit 5 % La dotierte Probe hat die größte, die mit 10 % La dotierte die niedrigsten thermischen Diffusivitäten innerhalb der auf Sr-Lage veränderten Proben. Der Befund ist ungewöhnlich, da beide ähnliche elektrische Leitfähigkeiten aufweisen.  $\alpha$  der mit Eu dotierten Probe, deren elektrische Leitfähigkeiten am höchsten sind, befindet sich hingegen im Mittelfeld. Die Beobachtung ist unter Berücksichtigung des Wiedemann-Franz'schen Gesetzes nur über den Gitteranteil der Wärmeleitfähigkeit zu erklären, da die thermische Diffusivität und die elektrische Leitfähigkeit indirekt

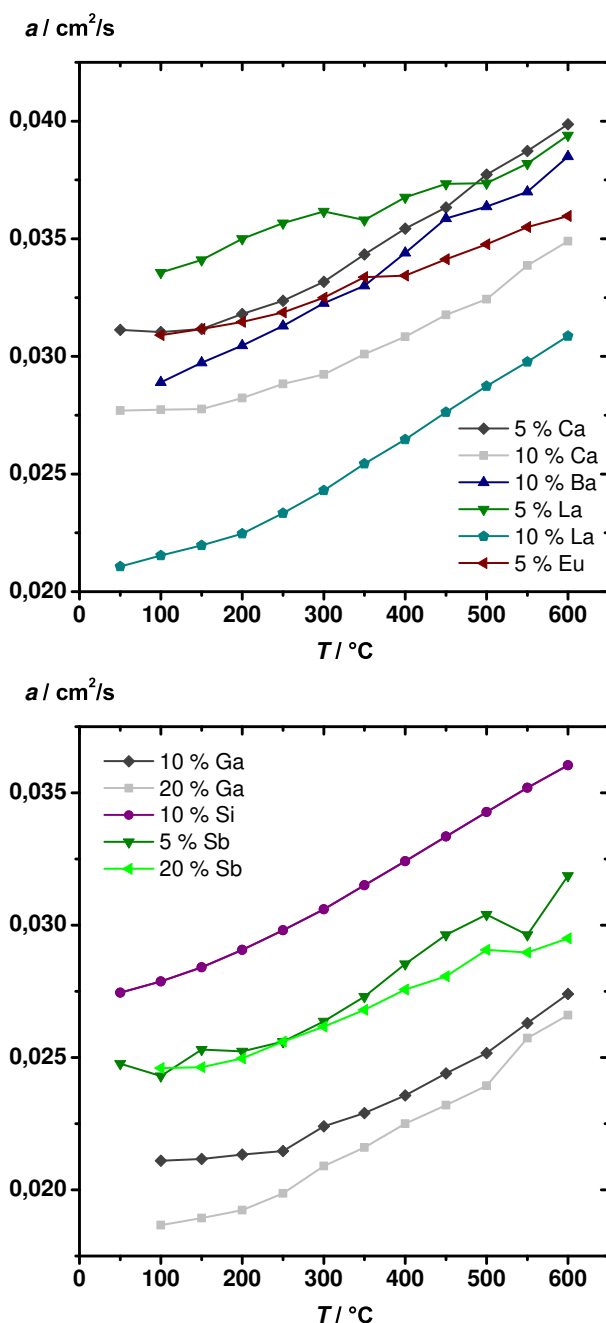


Tabelle 3.32.: Spezifische Wärmekapazitäten der dotierten Proben von  $\text{SrZnSn}$ , berechnet mit dem Dulong-Petit'schen Gesetz.

Verbindung	$c_P(\text{Dulong-Petit}) / \text{J/gK}$
$\text{Sr}_{0,95}\text{Ca}_{0,05}\text{ZnSn}$	0,2778
$\text{Sr}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{ZnSn}$	0,2803
$\text{Sr}_{0,9}\text{Ba}_{0,1}\text{ZnSn}$	0,2705
$\text{Sr}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{ZnSn}$	0,2728
$\text{Sr}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{ZnSn}$	0,2702
$\text{Sr}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{ZnSn}$	0,2722
$\text{SrZn}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{Sn}$	0,2750
$\text{SrZn}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{Sn}$	0,2745
$\text{SrZnSn}_{0,95}\text{Ca}_{0,05}$	0,2801
$\text{SrZnSn}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}$	0,2849
$\text{SrZnSn}_{0,95}\text{Sb}_{0,05}$	0,2753
$\text{SrZnSn}_{0,8}\text{Sb}_{0,2}$	0,2748

Abb. 3.64.: Thermische Diffusivitäten der Proben von  $\text{SrZnSn}$ , die mit Ca, Ba, La, Eu (oben) bzw. Ga, Si, Sb (unten) dotiert wurden.

über die Ladungsträgerkonzentration und Mobilität zusammenhängen. Die mit Ba- oder Ca-Atomen substituierten Proben weichen wie erwartet nur geringfügig voneinander ab.  $a$  aller Proben sind niedriger als bei  $\text{SrZnSn}$ . Wurde Sn- gegen Si-Atome ausgetauscht, kann eine geringfügige Änderung der thermischen Diffusivitäten beobachtet werden. Die Dotierungen mit Sb-Atomen auf der Sn-Lage beziehungsweise mit Ga-Atomen auf der Zn-Position führten zu einer Erniedrigung von  $a$ , was in guter Übereinstimmung mit den elektrischen Leitfähigkeiten ist. Die beiden mit Ga-Atomen dotierten Proben weisen die niedrigsten Werte auf und sind vergleichbar mit der bereits vorgestellten 10 % La enthaltenden Probe.

Aus den gemessenen thermischen Diffusivitäten, Dichten und berechneten spezifischen Wärmekapazitäten wurden die Wärmeleitfähigkeiten  $\kappa$  aller Proben der Dotierungsreihen ermittelt. Unter Einbeziehung der elektrischen Leitfähigkeiten und der Seebeck-Koeffizienten wurden daraus die thermoelektrischen Gütewerte  $zT$  bestimmt und jeweils mit den Daten von SrZnSn verglichen. Die Ergebnisse der mit Ca und Ba substituierten Proben sind in Abbildung 3.65 in Abhängigkeit der Temperatur grafisch vorgestellt. Das

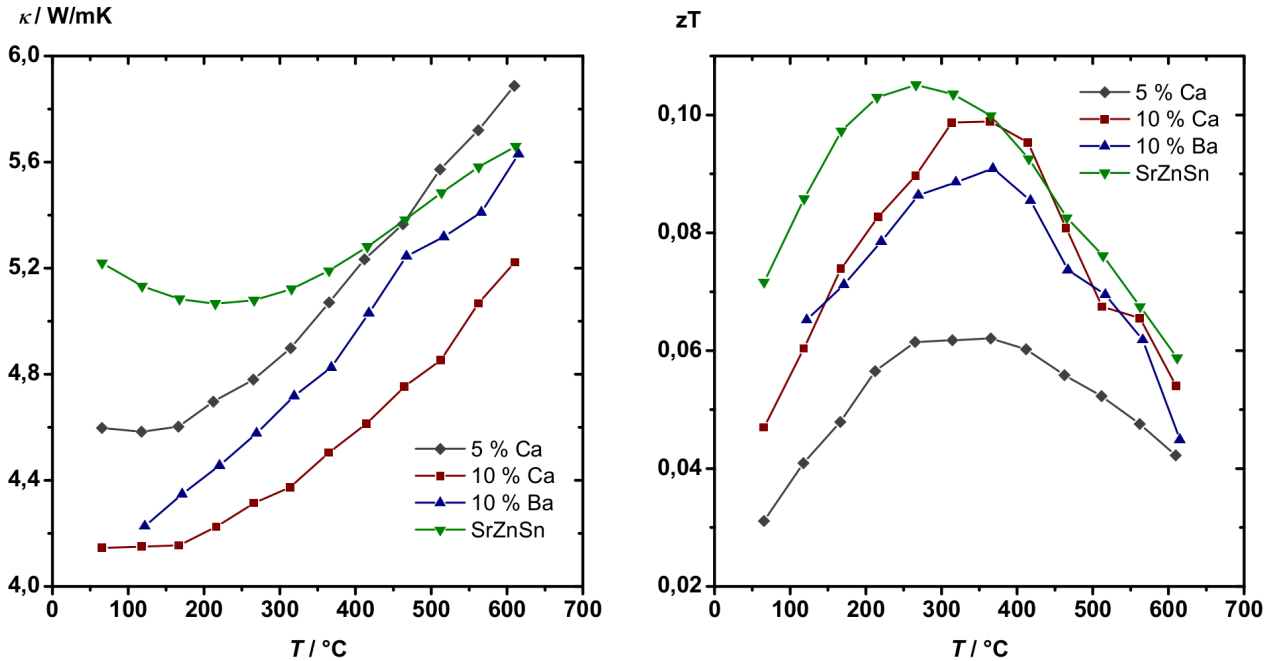


Abb. 3.65.: Thermoelektrische Charakterisierung an auf der Sr-Position substituierten Proben von SrZnSn (2); links: Wärmeleitfähigkeiten; rechts: Gütewerte.

Ziel der Substitution war eine Erniedrigung der Wärmeleitfähigkeit durch Senkung des Gitteranteils  $\kappa_{\text{latt.}}$ . Die Betrachtung der Kurven offenbart zwar eine Verringerung der Werte um bis zu 20 % für die mit 10 % Ca dotierte Probe. Da auch die  $\sigma$ -Werte verringert sind, ist die Reduzierung von  $\kappa$  nicht allein auf die Phononenschwingung zurückzuführen. Die Probe mit 5 % Ca hat bei hohen Temperaturen eine höhere Wärmeleitfähigkeit als SrZnSn ( $\kappa(660 \text{ °C}) = 5,9 \text{ W/mK}$ ). Die mit 10 % Ca dotierte Probe zeigt über den gesamten Bereich die niedrigsten Werte zwischen 4,1 und 5,2 W/mK. Durch die Substitution mit Ba-Atomen wurden die Wärmeleitfähigkeiten ebenfalls gesenkt, wobei sich für die 10 % Ba enthaltende Probe mit steigender Temperatur eine Annäherung an die Werte von SrZnSn feststellen ließ ( $\kappa(610 \text{ °C}) = 5,6 \text{ W/mK}$ ). Diese Beobachtung ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen den Messungen der elektrischen Leitfähigkeiten und legt nahe, dass  $\kappa_{\text{latt.}}$  nur geringfügig durch die Substitution gesenkt wurde. Die Gütewerte der Substitutionsreihen lagen grundsätzlich unterhalb der  $zT$ -Werte von SrZnSn. Die Maxima betragen  $zT(360 \text{ °C}) = 0,062$  für die Probe mit 5 % Ca,  $zT(310 \text{ °C}) = 0,099$  für die Probe mit 10 % Ca und  $zT(370 \text{ °C}) = 0,09$  für die Probe mit 10 % Ba. Eine Tendenz für die Verschiebung des Maximums in Abhängigkeit des Stoffmengenanteils ist nicht zu erkennen.

Die Wärmeleitfähigkeiten und Gütewerte der Verbindungen mit La- oder Eu-Dotierung sind in Abbildung 3.66 aufgetragen. Bereits für die thermischen Diffusivitäten konnte beobachtet werden, dass sich  $a$  für die auf der Sr-Position dotierten Verbindungen nicht so verhält, wie unter Annahme des Wiedemann-Franz'schen Gesetzes erwartet wurde. Die Wärmeleitfähigkeiten der 5 % Eu enthaltenden Probe sind über den gesamten

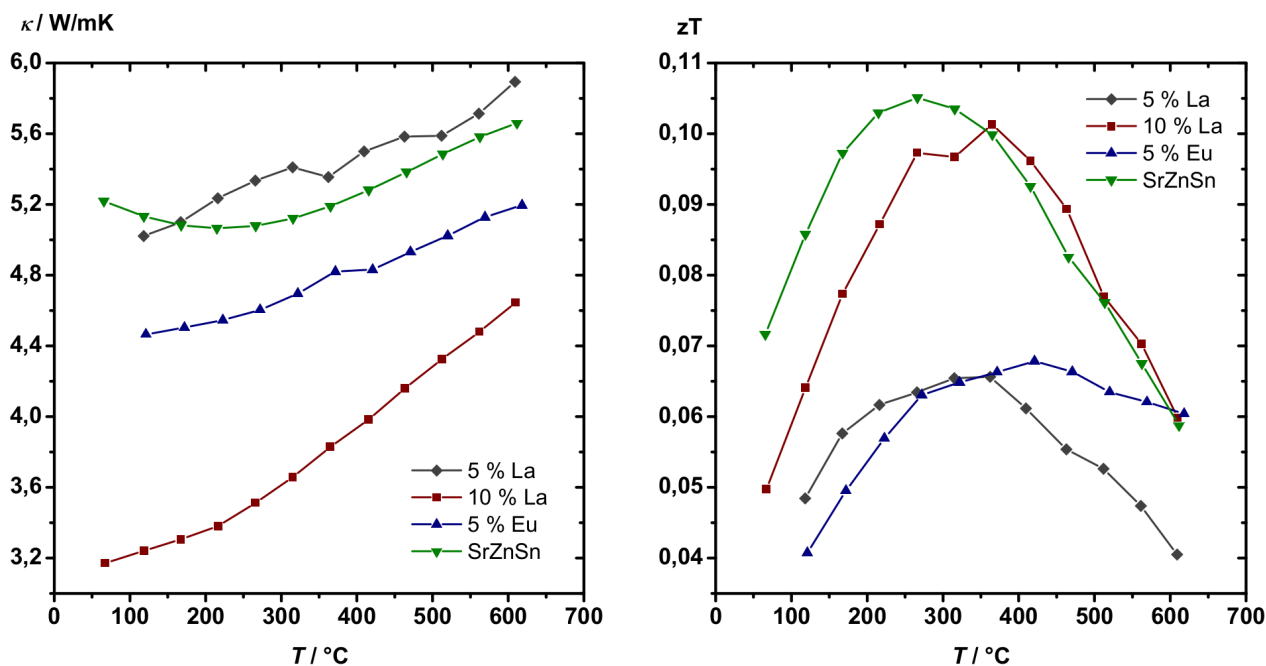


Abb. 3.66.: Thermoelektrische Charakterisierung an auf der Sr-Position mit Ca oder Ba dotierten Proben von SrZnSn (2); links: Wärmeleitfähigkeiten; rechts: Güterwerte.

Temperaturbereich trotz höherer elektrischer Leitfähigkeiten geringer als die von SrZnSn (4,5 - 5,2 W/mK). Die umgekehrte Beobachtung macht man bei der 5 % La enthaltenden Probe. Trotz niedrigerer elektrischer Leitfähigkeiten liegen die Wärmeleitfähigkeiten zwischen 5,0 und 5,9 W/mK und damit über der von SrZnSn. Einzig die 10 % La enthaltende Probe folgt den Erwartungen und zeigt eine deutliche Reduzierung von  $\kappa$  auf 3,2 - 4,6 W/mK. Dadurch erreicht man auch einen vergleichbaren Güterwert von 0,1 bei 360 °C. Beide Proben mit  $x = 0,05$  haben deutlich geringere Güterwerte als SrZnSn, was für die Eu enthaltende Probe ( $zT(420\text{ °C}) = 0,067$ ) aus den kleinen Seebeck-Koeffizienten resultiert. Bei den La-dotierten Vertretern sind gleichzeitig  $\sigma$  verringert und  $\kappa$  erhöht ( $zT(360\text{ °C}) = 0,065$ ).

Die Wirkung der Dotierung von SrZnSn mit Ga-Atomen auf die Wärmeleitfähigkeit und den Güterwert  $zT$  wird Abbildung 3.67 dargestellt. Die Wärmeleitfähigkeiten wurden beträchtlich reduziert, was als Ergebnis der Verringerung der elektrischen Leitfähigkeiten und  $\kappa_{\text{latt}}$  angesehen werden kann. Bei niedrigen Temperaturen ist  $\kappa$  der 20 % Ga enthaltenden Probe um fast 50 % auf 2,7 W/mK reduziert, die Werte steigen mit  $T$  auf 3,9 W/mK bei 620 °C. Die Wärmeleitfähigkeiten der mit 10 % Ga dotierten Probe liegen im Bereich von 3 bis 4 W/mK und somit nur geringfügig höher. Die Güterwerte sind als Resultat der niedrigeren Seebeck-Koeffizienten deutlich geringer als die von SrZnSn, die Maxima liegen bei  $zT(420\text{ °C}) = 0,071$  für die 10 % Ga enthaltenden Probe und bei  $zT(370\text{ °C}) = 0,055$  für die 20 % Ga enthaltenden Probe.

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Dotierungen auf der Sn-Position vorgestellt. Die Wärmeleitfähigkeiten und der thermoelektrischen Güterwerte der Verbindungen sind in Abbildung 3.68 gezeigt. Die Probe mit 10 % Si-Anteil zeigt eine Reduktion von  $\kappa$  auf Werte zwischen 3,9 und 5,1 W/mK, vergleichbar mit der Reduktion der elektrischen Leitfähigkeiten. Die Verringerung des Gitteranteils der Wärmeleitfähigkeiten ist gering. Die mit Sb dotierten Proben zeigen ebenfalls niedrigere Wärmeleitfähigkeiten. Die fünf und die 20 % Sb enthaltenden Proben haben vergleichbare Werte von  $\sigma$ , unterscheiden sich jedoch in ihren Wärmeleitfähigkeiten.  $\kappa$  der 20 % Sb enthaltenden Probe ist 3,4 bis 4,1 W/mK, die 5 % Sb enthaltende

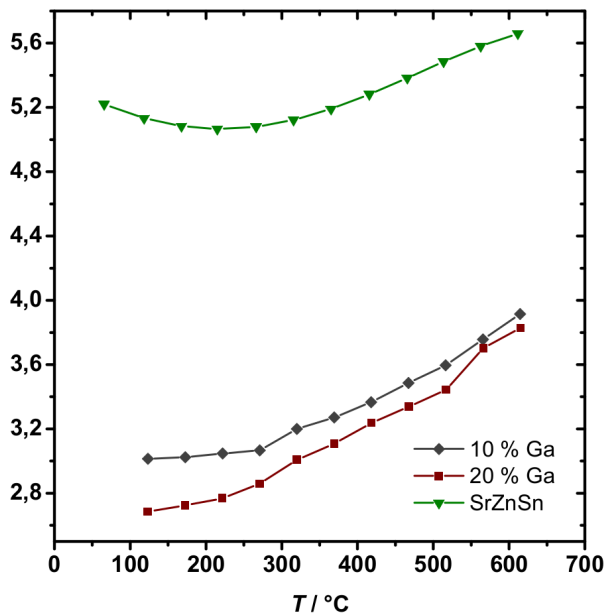
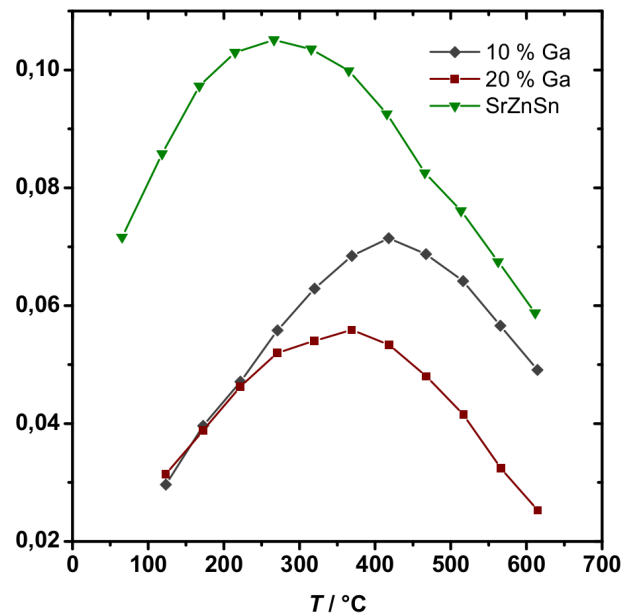
$\kappa / \text{W/mK}$  $zT$ 

Abb. 3.67.: Thermoelektrische Charakterisierung an auf der Zn-Position mit Ga dotierten Proben von SrZnSn (2); links: Wärmeleitfähigkeiten; rechts: Güterwerte.

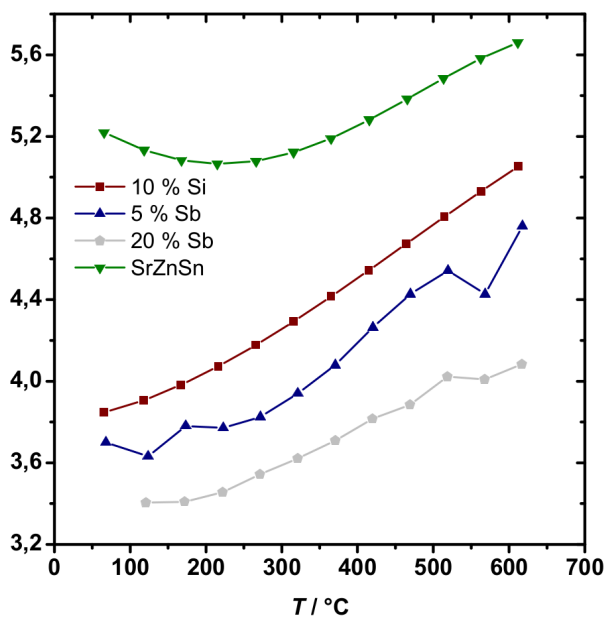
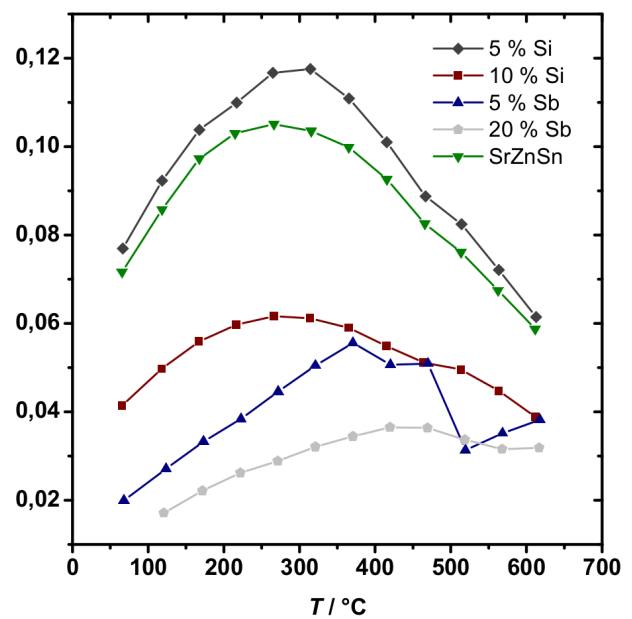
 $\kappa / \text{W/mK}$  $zT$ 

Abb. 3.68.: Thermoelektrische Charakterisierung an auf der Sn-Position mit Ca oder Sb dotierten Proben von SrZnSn (2); links: Wärmeleitfähigkeiten; rechts: Güterwerte.

Probe hat geringfügig höhere Wärmeleitfähigkeiten. Die Wärmeleitfähigkeiten der 5 % Si enthaltenden Probe wurden nicht bestimmt, weshalb zur Abschätzung der Güterwerte  $\kappa$  der 10 % Si enthaltenden Probe verwendet werden mussten. Das Maximum des  $zT$ -Wertes ist dann mit 0,12 höher als das von SrZnSn, obwohl die Seebeck-Koeffizienten geringer sind. Die Güterwerte der 10 % Si enthaltenden Probe zeigen ein

---

Maximum von 0,061 bei 260 °C. Die dotierten Proben haben wegen der geringeren Seebeck-Koeffizienten auch deutlich niedrigere Gütewerte als SrZnSn, die Maxima sind aber breiter und zu höheren Temperaturen verschoben. Der maximale  $zT$ -Wert der mit 20 % Sb dotierten Probe beträgt 0,036, was den niedrigsten Wert aller Produkte der Dotierungsversuche darstellt.

---

#### 3.2.4.5 Mobilität und Ladungsträgerkonzentration

---

Die Messungen der thermoelektrischen Eigenschaften von SrZnSn und den Substitutionsvarianten führten zu Beobachtungen, die nicht in Übereinstimmung mit den Erwartungen waren. Deshalb wurden zum besseren Verständnis die elektronischen Eigenschaften für ausgewählte Verbindungen Hall-Messungen durchgeführt. Die Kenntnis der Konzentration, Mobilität und Art der Ladungsträger sollte dabei helfen, die Ergebnisse der Dotierungsversuche sinnvoll einzuordnen. Hall-Messungen können beispielsweise Aufschlüsse dazu geben, ob die Dotierung mit Ga- oder Sb-Atomen zu einer Erniedrigung der Ladungsträgerkonzentration führt. Es interessierte auch, ob die geringere elektrische Leitfähigkeit der mit Ca substituierten Proben durch die Verringerung der Ladungsträgerkonzentration oder der -mobilität erzielt wurde. Da es sich bei der Hall-Messung um eine Vier-Punkt-Methode handelt, also der Widerstand zwischen vier quadratisch angeordneten Thermoelementen in Abhängigkeit der Temperatur und des Magnetfelds bestimmt wird, kann aus den erhaltenen Daten außerdem auf weitere Einflussgrößen, z.B. mögliche Inhomogenitäten im Formkörper, geschlossen werden. Der schematische Messaufbau und die physikalischen Prinzipien werden in Kapitel 2.3.4 beschrieben. Gemessen wurden die Widerstände R1 - R4, die Ergebnisse gemittelt und die spezifischen Widerstände errechnet, deren reziproke Werte die spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten darstellen. Aus den Messdaten der Widerstände R5 und R6, die ohne angelegtes (NM), im positivem (pM) und im negativem Magnetfeld (nM) mit  $B_z = \pm 0,52$  T bestimmt wurden, wurden die Hall-Konstanten ermittelt. Daraus lassen sich die Ladungsträgerkonzentrationen und -mobilitäten unter Annahme einer stark dominierenden Ladungsträgerart kalkulieren. Die Widerstände R1 - R6 sind von den Positionen, den Abständen und den Eigenwiderständen der Thermoelemente abhängig, weswegen Abweichungen auftreten, die auch Folgen von Inhomogenitäten sein könnten. Daher werden alle Widerstände dargestellt. Es wurden jeweils drei Messungen pro Temperatur durchgeführt, beginnend bei 25 °C. Ab 200 °C traten bei den ersten Messungen Fehler auf. Widerstände konnten nicht mehr bestimmt werden. Eine mögliche Fehlerquelle könnte die Oxidation der Proben sein, die aus einer undichten Apparatur herrühren könnte. Daher wurde bei den späteren Messungen die maximale Temperatur auf 150 °C limitiert. Die Messung der Temperaturen erfolgte sowohl an einem separaten Thermoelement ohne direkten Kontakt zur Probe als auch an den vier Kontaktstellen. Der Probenhalter wird mit einer Widerstandsheizung erwärmt, die direkt auf der Rückseite der Probe angebracht ist. Die Proben wurden vor dem Fixieren auf dem Träger mit feinkörnigem Schleifpapier poliert und zügig in die Apparatur eingebaut. Die Kammer wurde jeweils dreimal evakuiert und mit Argon geflutet.

Zuerst wurden die elektronischen Eigenschaften von SrZnSn untersucht. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 3.69 und 3.70 gezeigt. Unter Annahme der Homogenität der Verbindung, unter Ausschluss von Dichtegradienten, Rissen und Lunkern im Formkörper und bei quadratischer Anordnung der Thermoelemente mit gleichem Eigenwiderstand sollten R1 - R4 identische Werte liefern. Jedoch spalteten sich die parallelen Widerstände R1/R3 und R2/R4 in Paare mit gleichem Widerstand auf. Sie nahmen mit der Temperatur zu, was für metallische Leiter erwartet wird. Bei 200 °C unterschieden sich auch die Werte der parallelen Widerstände, was auf die Oxidation durch Sauerstoff zurückgeführt wird. Da die Messungenau-



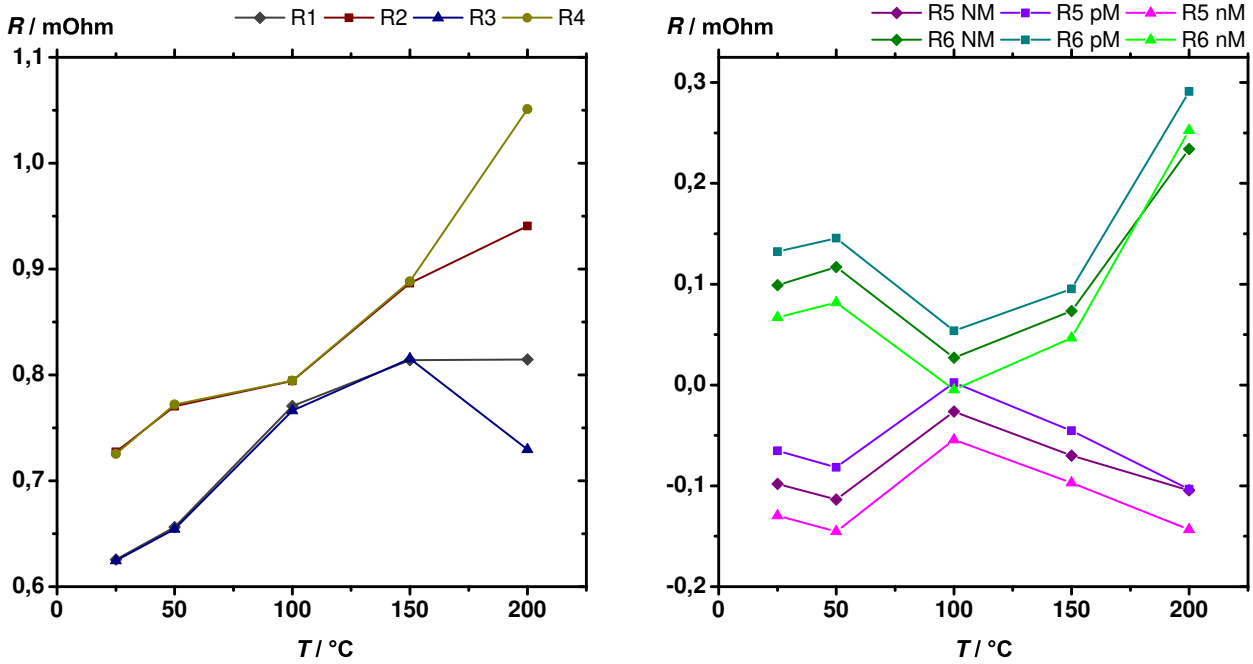


Abb. 3.69.: Widerstände aus den Hall-Messungen von SrZnSn; links: R1-4; rechts: R5/6 (im Magnetfeld).

igkeit durch verschobene Kontaktstellen und Unterschiede in den Eigenwiderständen der Thermolemente gering sein sollte, muss die temperaturabhängige Differenz von  $R$  auf mögliche Inhomogenitäten im Formkörper zurückgeführt werden. Das Paar R2/R4 weist über den gesamten Bereich einen höheren Ohm'schen Widerstand auf als R1/R3. Die Werte steigen von 0,7 mOhm bei 25 °C auf 0,9 mOhm bei 150 °C. R5 und R6 errechnen sich aus den Differenzen der Widerstände R1-4. Daher unterscheiden sie sich nur in ihrem Vorzeichen. Mit angelegtem Magnetfeld verändern sich die Widerstände in Abhängigkeit von der Richtung von  $\vec{B}$ , woraus die Hall-Konstante errechnet wird.

Zur Validierung der Methodik wurden die so berechneten elektrischen Leitfähigkeiten mit den zuvor gemessenen (LSR-3) verglichen. Abbildung 3.70 (links) stellt die Ergebnisse vergleichend dar. Der Unterschied von  $\sigma$  beträgt für die Verbindung SrZnSn über den gesamten Temperaturbereich circa 10 %. Die Hall-Konstante  $A_H$ , die Mobilität  $\mu$  und die Konzentration  $\eta$  der Ladungsträger sind in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen.  $A_H$  ist im betrachteten Temperaturbereich positiv, was in Einklang mit der Bestimmung der Seebeck-Koeffizienten von SrZnSn steht und die Verbindung als p-Typ-Leiter ausweist. Die eigenschaftsbestimmenden Ladungsträger sind somit Elektronenlöcher. Weiterhin sinkt die Hall-Konstante mit steigendem  $T$  von  $0,057 \text{ cm}^3/\text{C}$  bei RT auf  $0,0347 \text{ cm}^3/\text{C}$  bei 200 °C. Die resultierenden Ladungsträgerkonzentrationen steigen daher mit  $T$  von  $\eta(\text{RT}) = 1,1 \times 10^{20} \text{ 1/cm}^3$  auf  $\eta(\text{RT}) = 3,4 \times 10^{20} \text{ 1/cm}^3$ . Die Unstetigkeit von  $\eta$  bei 150 °C resultiert aus der sprunghaften Änderung der elektrischen Leitfähigkeit. Aus  $\eta$  und  $\sigma$  errechnen sich die Mobilitäten  $\mu$ , die mit  $T$  von 203 auf  $94 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  sinken.

Die Messungen wurden außerdem für dotierte Proben durchgeführt. Abbildung 3.71 stellt die Widerstände von drei Proben dar, die auf der Sr-Position mit Ca- oder Ba-Atomen substituiert wurden. Vergleicht man R1 - R4 der Proben, wird kein Trend sichtbar. Sowohl die Abstände zwischen den Widerständen als auch die Verläufe weisen keine Systematik auf, die sich auf die Messanordnung zurückführen lässt. Während für die Proben mit 10 % Ca und 10 % Ba die parallelen Widerstände identisch sind, gilt das für die Probe mit 5 % Ca für den gesamten Temperaturbereich nicht. Es ist möglich, dass sie Inhomogenitäten



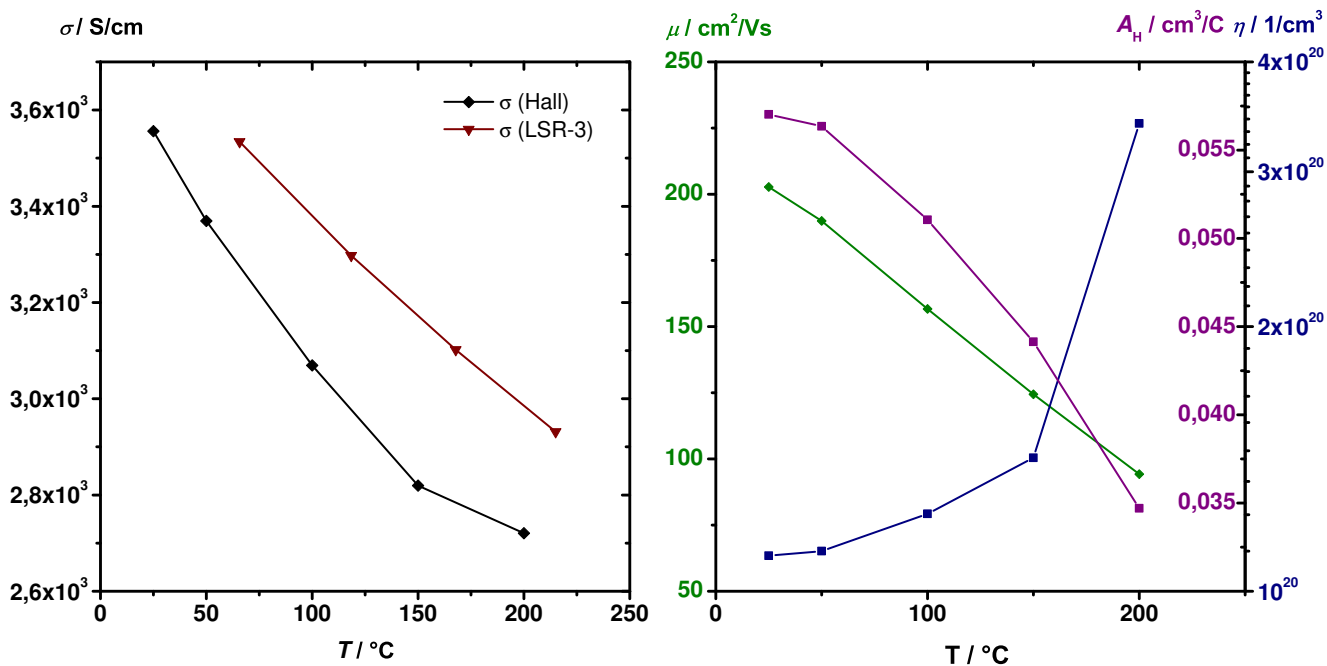


Abb. 3.70.: Ergebnisse der Hall-Messungen von SrZnSn; links: Vergleich der elektrischen Leitfähigkeiten; rechts: Hall-Konstanten, Ladungsträgerkonzentrationen und Mobilitäten.

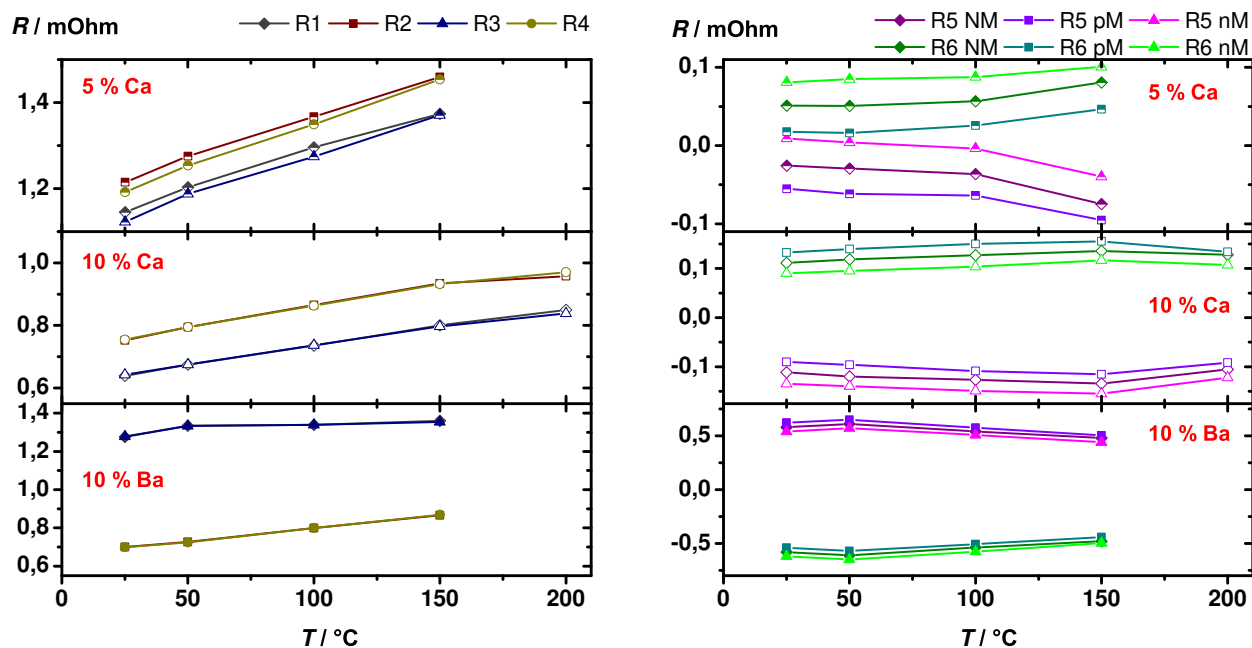


Abb. 3.71.: Widerstände der Hall-Messung der auf der Sr-Position substituierten Proben; links: R1-4; rechts: R5/6 (im Magnetfeld).

aufweist, die den beobachteten Effekt hervorrufen. Die absoluten Differenzen zwischen den orthogonalen Widerstandspaaren R1/R3 und R2/R4 sind für beide mit Ca substituierten Proben im Bereich von 0,1 mOhm. Eine besonders große Differenz von 0,6 mOhm weist die Probe mit nominell 10 % Ba auf. Das ist die größte Abweichung innerhalb der Reihe von untersuchten Proben. Zusätzlich zeigt das Paar R2/R4 bei

dieser Messung einen geringeren Widerstand als R1/R3. Weiterhin steigen alle Widerstände mit  $T$ . Die Widerstände R5 und R6, die ebenfalls in Abbildung 3.71 (rechts) gezeigt sind, belegen diese Beobachtungen. Für die Probe mit 5 % Ca liegt die Differenz zwischen R5 und R6 in einem Bereich, die auch durch das Anlegen des Magnetfelds erreicht wurde (0,03 mOhm). Die Probe mit 10 % Ca weist im Vergleich dazu eine niedrigere Änderung von 0,02 mOhm, die Probe mit 10 % Ba eine höhere von 0,04 mOhm auf.

Die gemessenen Widerstände resultieren in elektrische Leitfähigkeiten, die in Abbildung 3.72 mit zuvor gemessenen (LSR-3) verglichen wurden. Die Hall-Konstanten sind ebenfalls abgebildet. Beide Proben mit

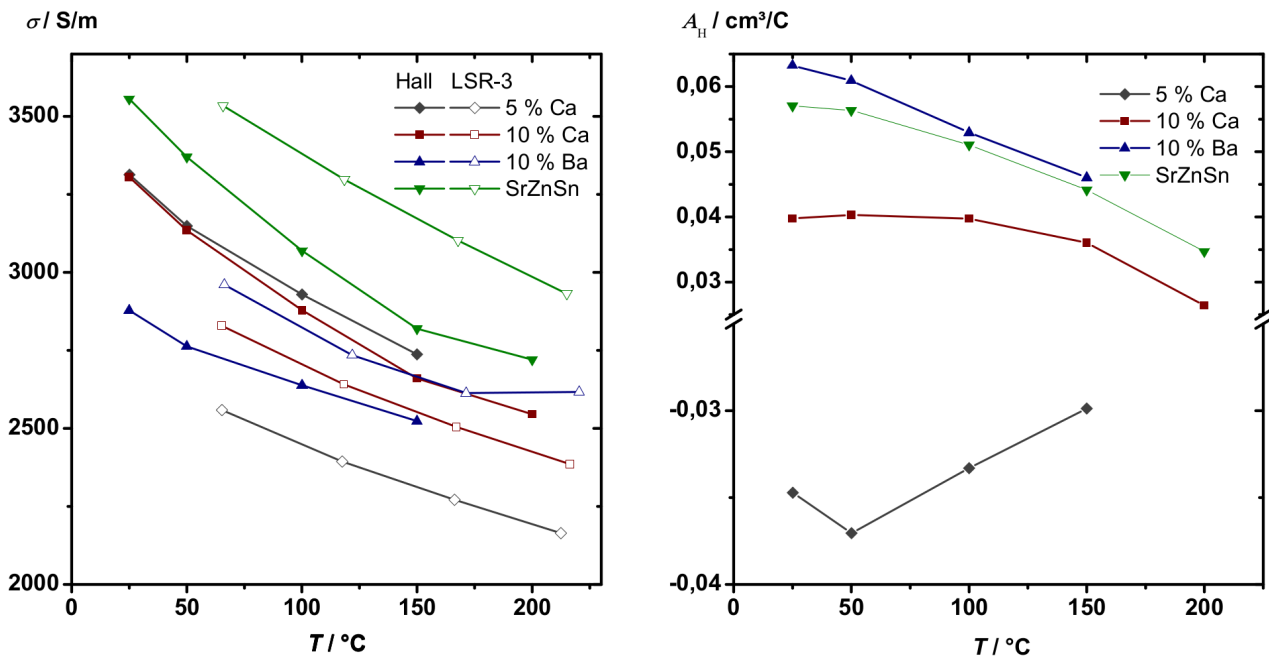


Abb. 3.72.: Ergebnisse der Hall-Messung der auf der Sr-Position substituierten Proben (1); links: Vergleich der elektrischen Leitfähigkeiten; rechts: Hall-Konstanten.

10 % Dotierung zeigen eine gute Übereinstimmung der elektrischen Leitfähigkeiten, die mit verschiedenen Messmethoden ermittelt wurden. Die maximale Abweichung beträgt 15 %. Für die Probe mit 5 % Ca weichen die Werte um etwa 20 % voneinander ab. Die Werte beider mit Ca dotierten Proben lagen oberhalb, die der Ba enthaltenden unterhalb der Leitfähigkeiten, die mit dem Gerät LSR-3 bestimmt wurden. Eine Tendenz ist nicht erkennbar. Alle Proben zeigen niedrigere elektrische Leitfähigkeiten im Vergleich zu SrZnSn. Wegen der großen Differenz der Widerstände R5 und R6 mit und ohne angelegtes Magnetfeld bei geringerer elektrischer Leitfähigkeit ist die Hall-Konstante größer als bei SrZnSn.  $A_H$  der mit Ba dotierten Probe verringert sich im betrachteten Temperaturbereich von 0,063 auf 0,046 cm³/C. Beide mit Ca substituierten Proben zeigen deutlich niedrigere  $A_H$  als SrZnSn und liegen im Bereich von 0,035 cm³/C. Die Probe, die mit fünf Prozent Ca-Atomen substituiert wurde, weist negative Hall-Konstanten auf. Das steht in Kontrast zu den Seebeck-Koeffizienten (Kapitel 3.2.4.4), die positiv bestimmt wurden.

Die Ladungsträgerkonzentrationen und -mobilitäten der Verbindungen sind in Abbildung 3.73 in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Die Ba-enthaltende Verbindung weist eine geringfügig höhere Ladungsträgerkonzentration als SrZnSn im Bereich von  $1,0$  bis  $1,4 \times 10^{20} \text{ 1/cm}^3$  auf. Beide mit Ca substituierten Proben zeigen deutlich höhere Werte bis 150 °C, die mit  $T$  steigen. Sie liegen im Bereich von  $1,5$  bis  $2,4 \times 10^{20} \text{ 1/cm}^3$ . Da die elektrischen Leitfähigkeiten mit  $T$  sinken, verringern sich auch die Mobilitäten

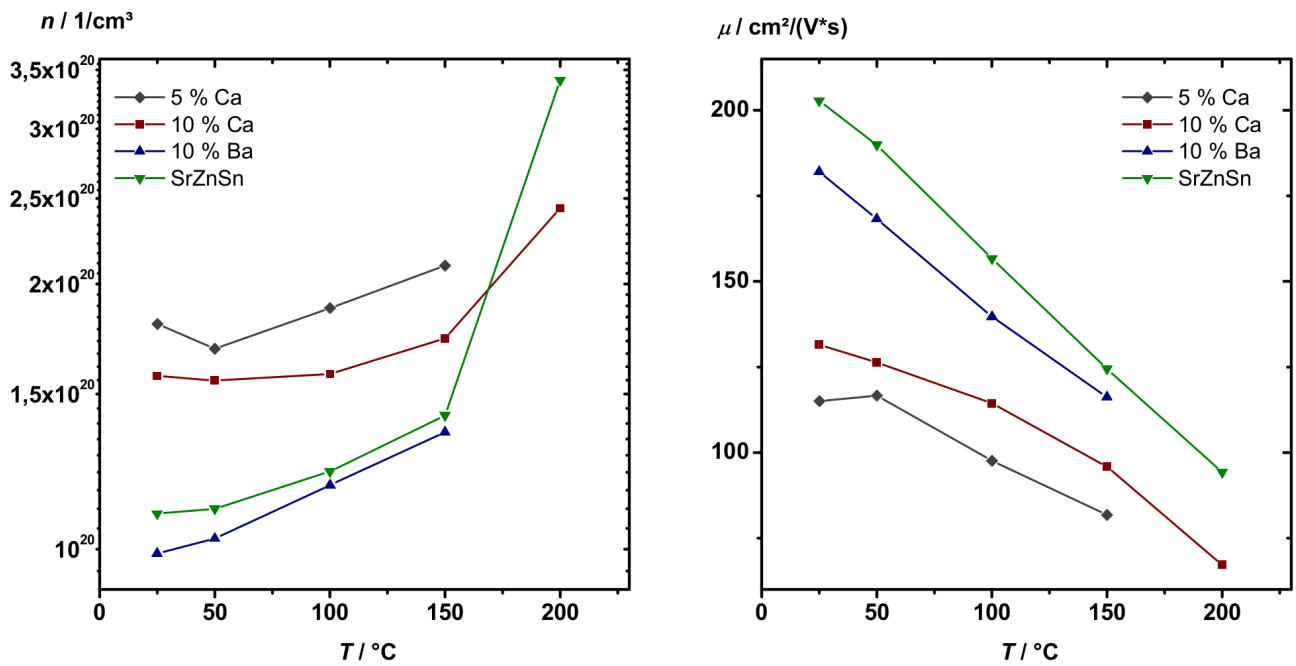


Abb. 3.73.: Ergebnisse der Hall-Messung der auf der Sr-Position substituierten Proben (2); links: Ladungsträgerkonzentrationen; rechts: Ladungsträgermobilitäten.

der Verbindungen.  $\mu$  der Probe mit 10 % Ba fällt von 182 auf 116  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ , von 115 auf 81  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  im Fall der Probe mit 5 % Ca und von 131 auf 67  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  für die Probe mit 10 % Ca.

Die Ergebnisse der Hall-Messungen an  $\text{SrZn}_{1-y}\text{Ga}_y\text{Sn}$  sind im Folgenden dargestellt, beginnend mit den gemessenen Widerständen R1-6 in Abbildung 3.74. Erneut wird für beide Proben die Aufspaltung der

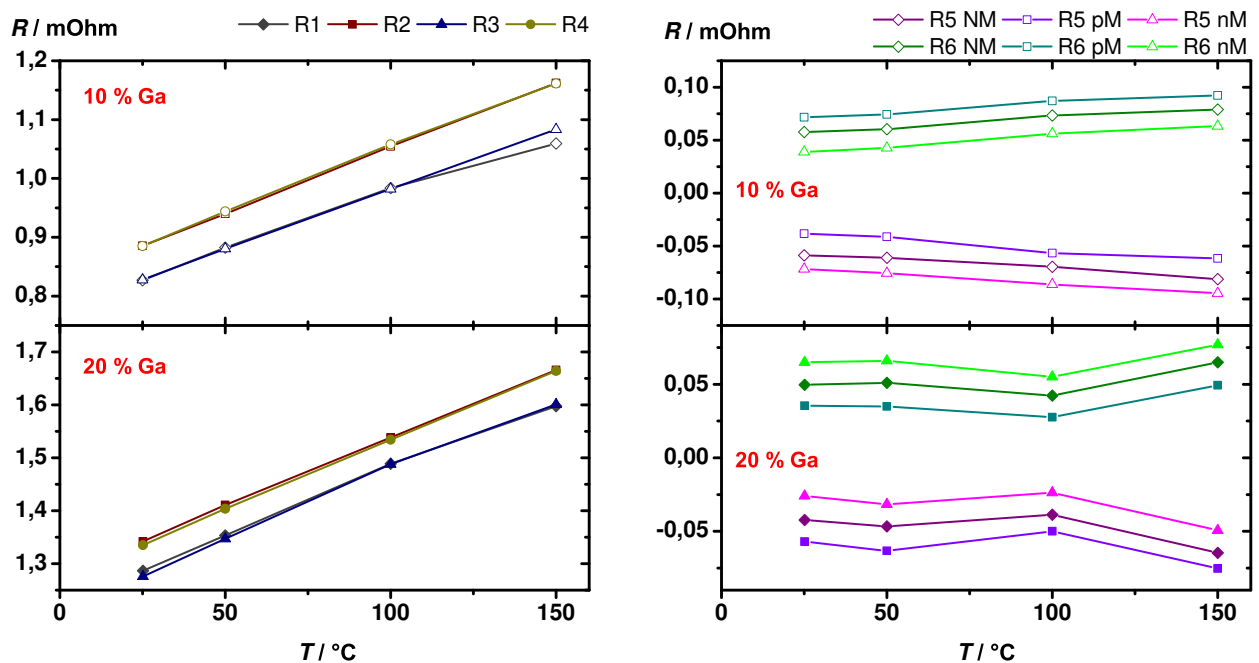


Abb. 3.74.: Widerstände der Hall-Messungen der auf der Zn-Position dotierten Proben; links: R1-4; rechts: R5/6 im Magnetfeld.

Widerstände beobachtet. Die geringe Differenz beträgt für die Probe mit 10 % Ga 0,06 mOhm und für die mit 20 % 0,05 mOhm. Die Wechselwirkung mit dem magnetischen Feld führte zu einer Veränderung des Widerstandes von 0,017 mOhm (10 % Ga) und von 0,016 mOhm (20 % Ga).

Die aus den Widerständen berechneten elektrischen Leitfähigkeiten sind in Abbildung 3.75 mit den bereits bestimmten (Kapitel 3.2.4.4) verglichen. Für die Probe mit 20 % Ga wurden die früheren Ergebnisse

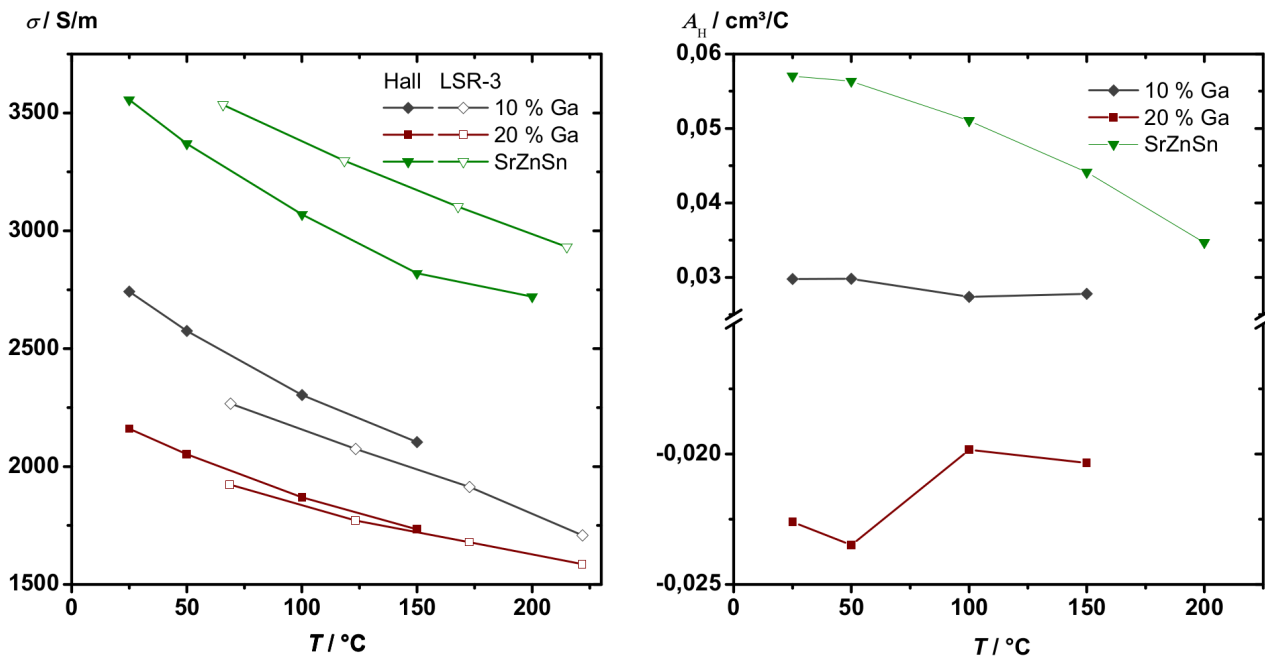


Abb. 3.75.: Ergebnisse der Hall-Messungen der auf der Zn-Position dotierten Proben (1); links: Vergleich der elektrischen Leitfähigkeiten; rechts: Hall-Konstante.

durch sehr ähnliche Werte von  $\sigma$  bestätigt. Auch die Abweichungen zwischen den Messergebnissen für die Probe mit 10 % Ga sind gering und liegen im Bereich von 10 %. In beiden Fällen liegen die Leitfähigkeiten unterhalb denen von SrZnSn, was wegen des Eintrags von Elektronen auch erwartet wurde. Der Vergleich der Hall-Konstanten zeigt, dass die angestrebte n-Dotierung erst für die Probe mit 20 % Ga beobachtet wurde. Die Absolutwerte von  $A_H$  liegen deutlich unterhalb der Werte von SrZnSn. Die Probe mit 10 % Ga zeigt einen von der Temperatur relativ unabhängigen Wert von  $0,028 \text{ cm}^3/\text{C}$ , die mit 20 % Ga Werte um  $-0,021 \text{ cm}^3/\text{C}$ .

Abbildung 3.76 zeigt, dass die Probe mit 20 % Ga die höchste Ladungsträgerkonzentration hat. Die Anzahl der Ladungsträger betragen im Mittel  $2,2 \times 10^{20} \text{ 1/cm}^3$  (10 % Ga) beziehungsweise  $3,0 \times 10^{20} \text{ 1/cm}^3$  (20 % Ga). Gleichzeitig führte die Dotierung zu einer Verminderung der Mobilität (Abbildung 3.76 rechts). Bei RT sinkt  $\mu$  mit steigendem  $y$  von  $200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  auf  $81 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  und  $48 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Die Probe mit 10 % Ga-Dotierung hat demnach eine höhere Loch-Konzentration als SrZnSn, was im Gegensatz zur Erwartung steht. Erst die Steigerung des Ga-Anteils auf der Zn-Position auf 20 % ändert den Leitungsmechanismus zum n-Typ, was den Ergebnissen aus der thermoelektrischen Charakterisierung widerspricht.

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Dotierung mit Sb-Atomen auf der Sn-Position vorgestellt. Die Widerstände R1-6 der zwei Proben wurden in Abbildung 3.77 gegen die Temperatur aufgetragen. Die Betrachtung der Widerstände R1 - R4 offenbart gleich mehrere Besonderheiten, die von den bisher vorgestellten Resultaten abweichen. Die Probe mit 20 % Sb weist keine Aufspaltung in zwei Paare von

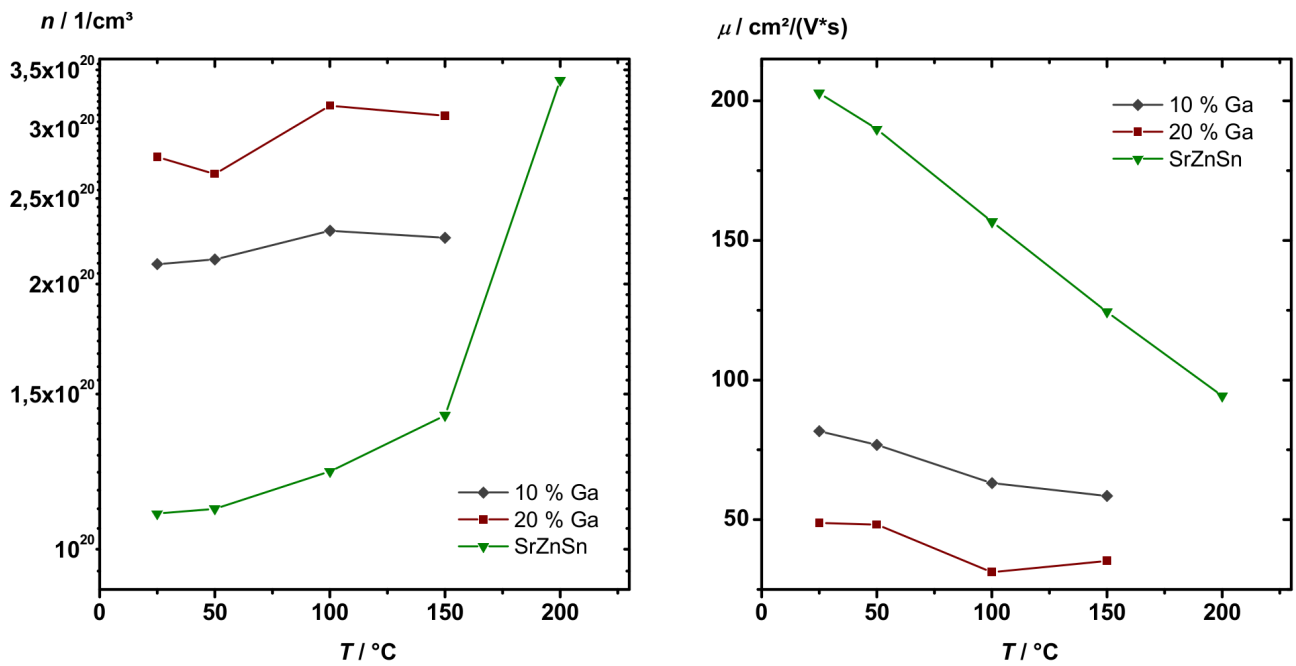


Abb. 3.76.: Ergebnisse der Hall-Messungen der auf der Zn-Position dotierten Proben (2); links: Ladungsträgerkonzentration; rechts: Ladungsträgermobilität.

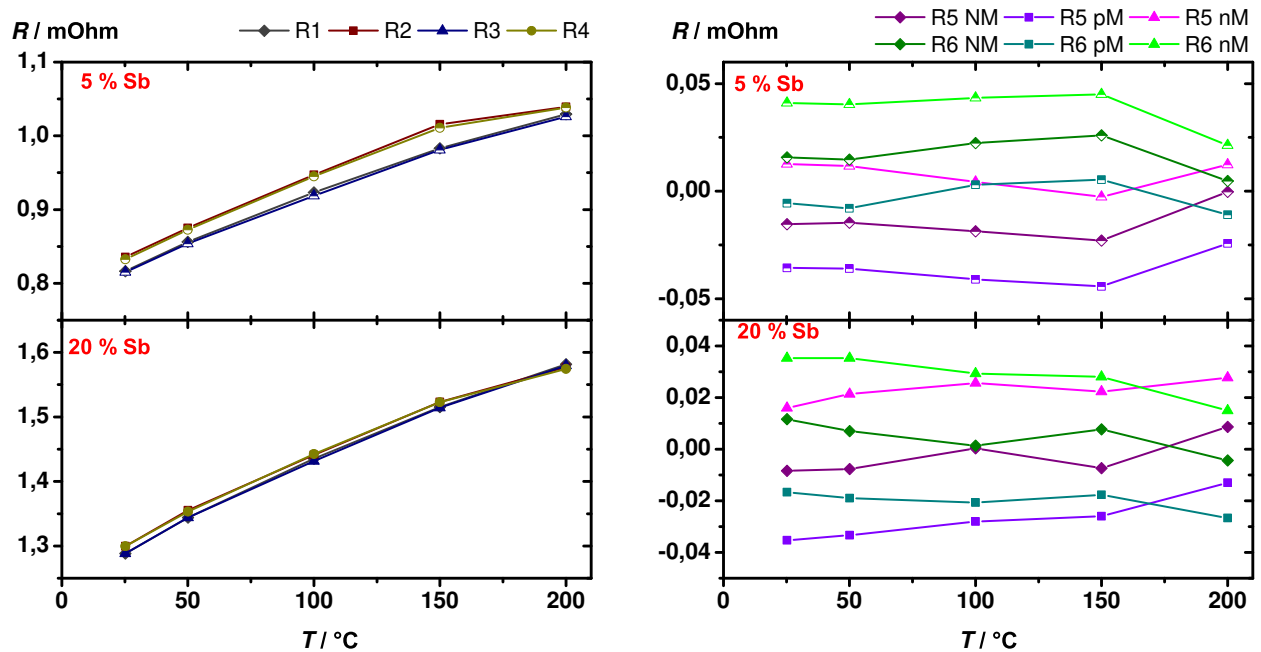


Abb. 3.77.: Widerstände der Hall-Messungen der auf der Sn-Position dotierten Proben; links: R1-4; rechts: R5/6 im Magnetfeld.

parallelen Widerständen auf, R1 bis R4 stimmen gut überein und steigen mit  $T$  von 1,3 auf 1,6 mOhm. Die Probe weist anscheinend eine hohe Homogenität auf. Bei Dotierung mit 5 % Sb beträgt der Unterschied der beiden Widerstandspaare nur 0,02 mOhm. Auch diese Probe besitzt eine vergleichsweise hohe Homogenität. Die durch das Magnetfeld verursachte Aufspaltung, die durch R5 und R6 dargestellt ist, beträgt für die Proben mit 5 und 20 % Sb 0,025 mOhm.

Daraus ergeben sich elektrische Leitfähigkeiten, die in Abbildung 3.78 (links) mit den bereits vorgestellten Ergebnissen verglichen werden. Die Werte von  $\sigma$  stimmen für die Probe mit höherem Sb-Anteil gut überein.

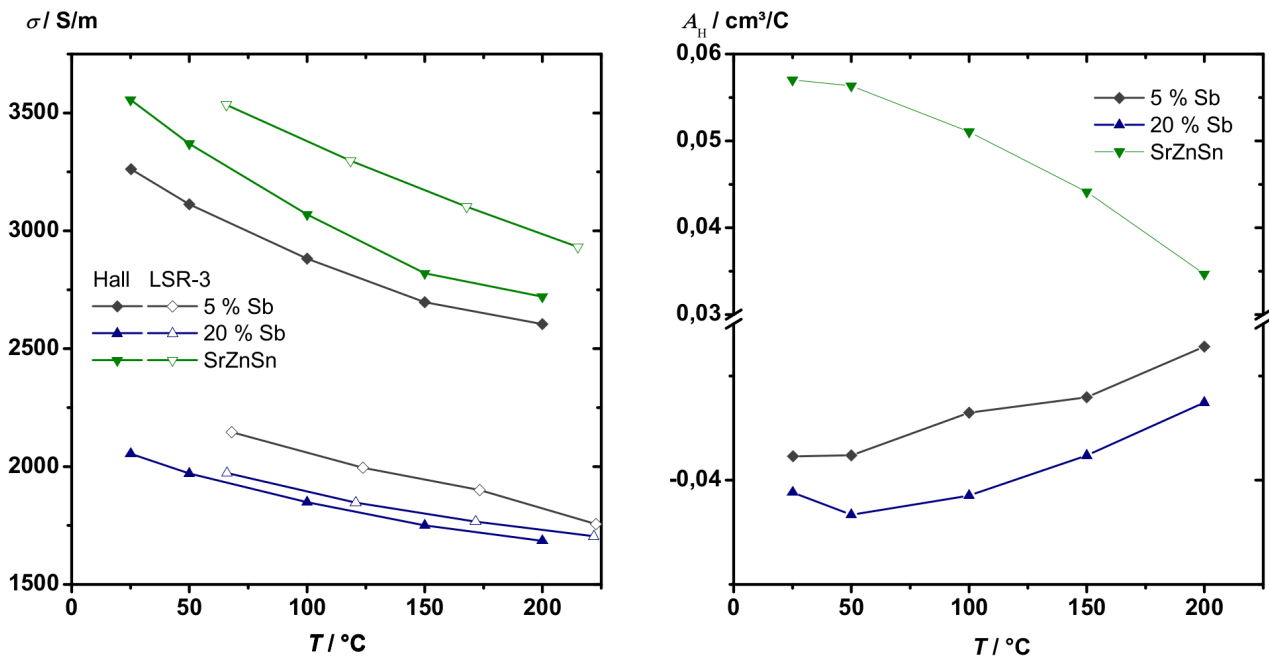


Abb. 3.78.: Ergebnisse der Hall-Messung der auf der Sn-Position dotierten Proben (1); links: Vergleich der elektrischen Leitfähigkeiten; rechts: Hall-Konstante.

Die Verbindung  $\text{SrZnSn}_{0,05}\text{Sb}_{0,05}$  hingegen zeigt deutliche Abweichungen von bis zu 33 % und damit die höchsten im Rahmen der hier vorgestellten Untersuchungen. Alle Leitfähigkeiten liegen unterhalb der Werte von SrZnSn. Weiterhin ist keine Tendenz in Abhängigkeit vom Dotierungsgrad erkennbar. Die Hall-Konstanten  $A_H$  (Abbildung 3.78 rechts) sind negativ. Es ist keine Abhängigkeit von  $z$  ableitbar, da die 5 % Probe die niedrigsten Hall-Konstanten zeigt. Sie sinkt mit  $T$  von 0,037 auf 0,027 cm³/C.

Die aus den Hall-Konstanten resultierenden Ladungsträgerkonzentrationen der dotierten Proben sind in Abbildung 3.79 (links) dargestellt. Eine Erhöhung von  $\eta$  wird beobachtet. Beide Proben haben mehr Ladungsträger als SrZnSn. Durch die Dotierung mit Sb wurde n-Dotierung erzielt, die Ergebnisse sprechen aber gegen eine Abhängigkeit von  $z$ . Die Verbindung mit 5 % Sb-Atomen auf der Sn-Position weist die höchste Ladungsträgerkonzentration von  $\eta = 2,3 \times 10^{20} \text{ 1/cm}^3$  bei RT auf. Wie erwartet wurde, störte die Dotierung die Mobilität. Bei 5 % Sb-Atomen lag  $\mu$  im Bereich von 122 - 70 cm²/Vs. Die Erhöhung von  $x$  auf 20 % führte zu einer weiteren Erniedrigung auf  $\mu = 85,3 - 54,8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ .

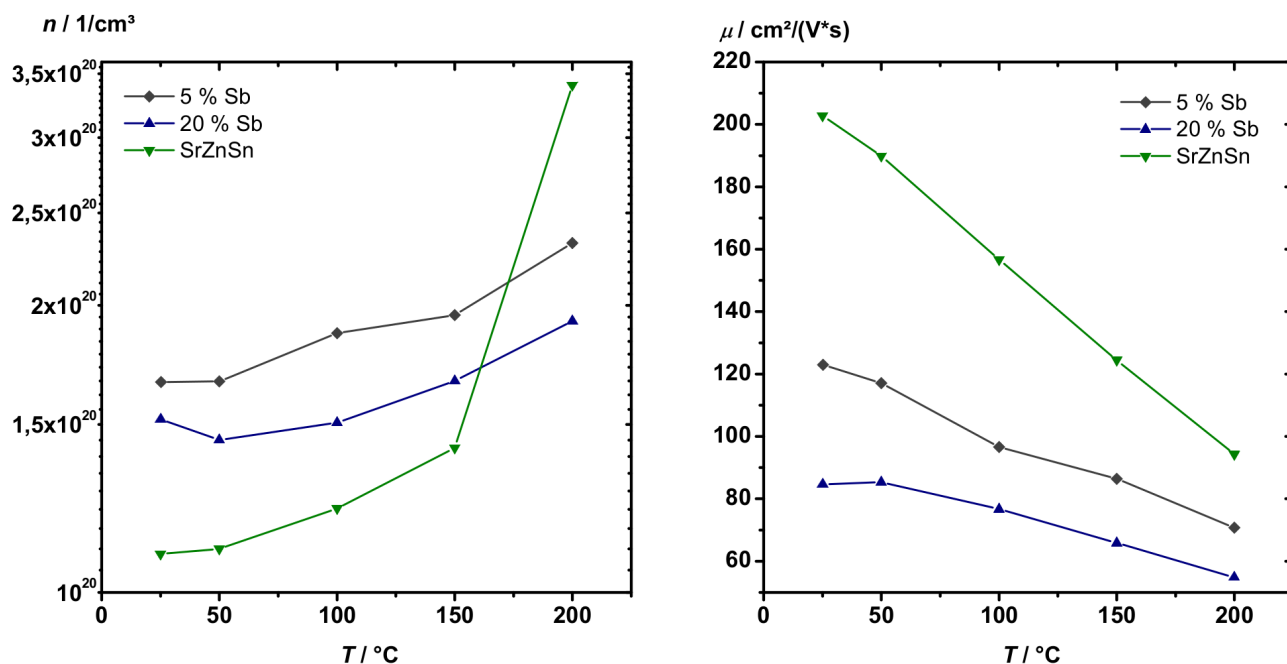


Abb. 3.79.: Ergebnisse der Hall-Messung der auf der Sn-Position dotierten Proben (2); links: Ladungsträgerkonzentration; rechts: Ladungsträgermobilität.

### 3.2.5 Diskussion

Der bereits früher erfolgten thermoelektrischen Charakterisierungen von  $\text{CaZnSn}$  [36, 37] wurde die Untersuchung einer Reihe weiterer Phasen der nominellen Zusammensetzung  $A\text{ZnSn}$  ( $A = \text{Ba}, \text{Eu}, \text{La}, \text{Y}, \text{Yb}$ ) und  $\text{SrGaSn}$  hinzugefügt. Dotierungsversuche an der Verbindung  $\text{SrZnSn}$  wurden unternommen. Die Synthesen führten meist zu Proben, in denen die gewünschte Zielverbindung als Hauptprodukt vorlag. Sofern mehrphasige Produkte erhalten wurden, konnte durch Auslagerung der Anteil der Zielverbindung gesteigert werden. Alle Proben wurden vor der thermoelektrischen Charakterisierung röntgenographisch untersucht. Die einzige Ausnahme stellte die Verbindung  $\text{EuZnSn}$  dar, die erst nach der Auslagerung nicht zu identifizierende Fremdreﬂexe im Diffraktogramm aufwies. An zwei Proben von  $\text{EuZnSn}$  und  $\text{YbZnSn}$  wurden Untersuchungen mit Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie durchgeführt. Phasenumwandlungen konnten beobachtet werden, wobei die Kristallstrukturen der polymorphen Hoch- oder Tieftemperaturphasen von  $\text{YbZnSn}$  und  $\text{EuZnSn}$  noch nicht aufgeklärt werden konnten. Die Gitterparameter wurden bestimmt und die Dichten und Volumenausdehnungskoeffizienten in Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt. Der Einbau von La-, Ba-, Ca-, Eu-, Ga- und Si-Atomen hatte Änderungen der Gitterparameter zur Folge, während die Substitution mit Sb-Atomen nicht belegt werden konnte. Fremdreﬂexe wurden bei den Proben mit fünf Prozent Eu- und Ca-Anteil beobachtet. Die Verdichtung der pulverförmigen Proben, die mit der feldaktivierten Sintertechnik durchgeführt wurde, ergab meist Formkörper höchster Güte. Die Verdichtung, bezogen auf die kristallographischen Dichten, lag stets über 93 %, wenn sie auf Basis der geometrischen Dichten berechnet wurde. Wurden die mit dem Pyknometer bestimmten Dichten eingesetzt, konnten sogar relative Dichten größer 99 % erzielt werden. Die Ergebnisse bestätigten, dass für die meisten Zielverbindungen geeignete Synthese- und Verdichtungsbedingungen gefunden werden konnten.

Die thermoelektrischen Eigenschaften aller Proben wurden bestimmt und miteinander verglichen. SrZnSn zeigt in dem Temperaturbereich, der für die Anwendung im Automobil interessant ist, die höchsten Gütewerte aller Verbindungen, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden. Daher wurden die Dotierungsversuche ausgehend von theoretischen Überlegungen zu dieser Verbindung durchgeführt. Die Verbindungen lassen sich in n-Typ- und p-Typ-Leiter unterteilen, angezeigt durch das Vorzeichen der Seebeck-Koeffizienten. Negative Werte weisen die Phasen CaZnSn, YbZnSn, LaZnSn, YZnSn und SrGaSn auf. EuZnSn, SrZnSn und BaZnSn haben dagegen ein positives Vorzeichen, für diese Verbindungen beruht demnach die elektrische Leitfähigkeit auf Elektronenlochleitung. Der höchste, positive Seebeck-Koeffizient konnte bei SrZnSn beobachtet werden. Im dritten Messzyklus wurde der Wert von  $65,3 \mu\text{V/K}$  für  $\alpha$  bei  $220^\circ\text{C}$  gemessen. Den höchsten negativen Seebeck-Koeffizienten weist LaZnSn auf ( $\alpha(660^\circ\text{C}) = -18,9 \mu\text{V/K}$ ). Die Annahme, dass eine Dotierung mit La-, Ca- oder Ga-Atomen zu einer Erniedrigung der Ladungsträgerkonzentration führt und höhere Seebeck-Koeffizienten resultieren, konnten experimentell mit Messungen von  $\alpha$  nicht belegt werden. Alle dotierten Proben wiesen Elektronenlochleitung und positive Seebeck-Koeffizienten mit niedrigeren Absolutwerten auf. Die simultan bestimmten elektrischen Leitfähigkeiten liegen weit auseinander. Die höchsten Werte wurden für die Proben YbZnSn ( $\sigma(68^\circ\text{C}) = 18638 \text{ S/cm}$ ) und YZnSn ( $\sigma(66^\circ\text{C}) = 21230 \text{ S/cm}$ ) gemessen. Die Leitfähigkeiten der meisten untersuchten Verbindungen verringerten sich mit steigender Temperatur, wie es für metallische Leiter typisch ist. Ausnahmen bildeten die Phasen EuZnSn, YbZnSn, CaZnSn und SrGaSn. Letztere ist die einzige Phase, deren elektrische Leitfähigkeit im untersuchten Bereich zunahm und die daher als Halbleiter eingeordnet werden kann. Diese Probe zeigte auch die niedrigsten Absolutwerte der Leitfähigkeit aller Verbindungen ( $\sigma(170^\circ\text{C}) = 685 \text{ S/cm}$ ). Die Messkurven der vier Verbindungen haben Unstetigkeiten, die ihre Ursachen in Phasenumwandlungen haben könnten. Bei EuZnSn und YbZnSn konnten diese nachgewiesen werden. Mit jedem Messzyklus wurde für SrZnSn eine Steigerung von  $\alpha$  beobachtet, während  $\sigma$  unverändert blieb. Bei Dotierungsversuchen konnte die Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit durch Eu-Dotierung nachgewiesen werden. Alle anderen dotierten Proben zeigten sowohl niedrigere Seebeck-Koeffizienten als auch niedrigere elektrische Leitfähigkeiten. Die Ga- und La-Dotierung führt zu niedrigeren Absolutwerten von  $\sigma$ , aber nicht zur erwarteten Erhöhung von  $\alpha$ . Eine erhoffte Erniedrigung der Ladungsträgerkonzentration durch Dotierung konnte im Rahmen dieser Untersuchungen nicht bestätigt werden.

Die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeiten bestätigten die Annahme, dass sowohl das Dulong-Petit'sche als auch das Wiedemann-Franz'sche Gesetz für die betrachteten Phasen Gültigkeit hat. Die spezifischen Wärmekapazitäten von SrZnSn wurden mit DSC bestimmt und sind in sehr guter Übereinstimmung mit den berechneten Werten. Die phononischen und elektronischen Anteile der Wärmeleitfähigkeit von SrZnSn wurden berechnet. Hieraus ging hervor, dass  $\kappa_{\text{latt.}}$  mit  $T$  abnahm und  $\kappa_{\text{el.}}$  zunahm. Das Produkt von der elektrischen Leitfähigkeit und der Temperatur nimmt mit der Temperatur zu und führt zu mit der Temperatur steigenden Wärmeleitfähigkeiten. Im Falle von YZnSn nahm die elektrische Leitfähigkeit schneller ab, als die Temperatur zunahm, weshalb auch das Produkt kleiner wurde. Die Messungen der Wärmeleitfähigkeiten von YZnSn belegen, dass  $\kappa$  mit zunehmender Temperatur abnimmt. YZnSn hat die höchste Wärmeleitfähigkeit der Proben ( $\kappa(65^\circ\text{C}) = 22,7 \text{ W/mK}$ ). Die niedrigste Wärmeleitfähigkeit aller im Rahmen der Arbeit untersuchten Verbindungen hat SrGaSn ( $\kappa(120^\circ\text{C}) = 1,2 \text{ W/mK}$ ). Einige dotierte Proben haben deutlich reduzierte Absolutwerte von  $\kappa$ . Die Ga-Dotierung hat sich als besonders effektiv herausgestellt. Eine Ausnahme stellt die Probe mit 5 % La dar, die geringfügig höhere Wärmeleitfähigkeiten trotz geringeren elektrischen Leitfähigkeiten besitzt. Die Phase SrZnSn hat den höchsten  $zT$  aller Materialien, die



im Rahmen der Arbeit untersucht wurden ( $zT(265\text{ °C}) = 0,127$ ). Abbildung 3.80 fasst die beobachteten

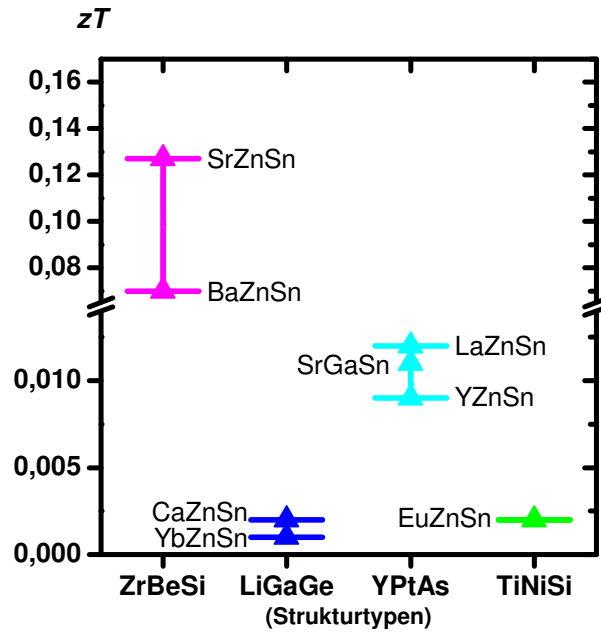


Abb. 3.80.: Vergleich der maximalen Gütewerte der Proben  $AZnSn$  ( $A = Ba, Ca, Eu, La, Sr, Y, Yb$ ) und  $SrGaSn$ .

Verbindungen und ihre maximalen Gütewerte nach Strukturtypen geordnet zusammen. Die höchste Symmetrie, wenn man den Symmetrieabbau ausgehend vom Aristotyp  $AlB_2$  betrachtet, hat der  $ZrBeSi$ -Typ. Die beiden hier untersuchten Verbindungen vom  $ZrBeSi$ -Typ ( $SrZnSn$ ,  $BaZnSn$ ) haben auch die höchsten Gütewerte. Weitere Symmetriereduzierung führt zu Verbindungen mit kleinem  $zT$ . Nur die drei Phasen, die mit dem  $YbPtAs$ -Typ kristallisieren ( $SrGaSn$ ,  $LaZnSn$ ,  $YZnSn$ ), zeigen überhaupt Gütewerte knapp über Null. Die Dotierungs- und Substitutionsversuche führten zu keiner Verbesserung der Gütewerte. Die theoretischen Überlegungen, die einen maximalen  $zT$ -Wert von 0,39 durch Bandstrukturoptimierung von  $SrZnSn$  vorhersagten, konnten experimentell nicht bestätigt werden (Abbildung 3.81). Einzig die Probe mit 5 % Silicium zeigte einen vergleichbaren Gütewert. Sowohl die Dotierung mit Sb- als auch mit Ga-Atomen erscheint auf Basis der Ergebnisse ungeeignet. In Abhängigkeit vom Dotierungsmittel und seines Gehalts konnten die Temperaturen verschoben werden, bei denen die Phasen ihre maximalen Gütewerte aufweisen.

Die Ladungsträgerkonzentrationen und -mobilitäten der dotierten Proben wurden untersucht und mit  $SrZnSn$  verglichen. Während die Messungen der Seebeck-Koeffizienten keine Änderung des Leitungsmechanismus nahelegten, konnten negative Hall-Koeffizienten an mehreren Proben und damit ein Wechsel von p-Typ zu n-Typ mit der Dotierung nachgewiesen werden.  $A_H$  der Proben mit 5 % Ca-, 20 % Ga-Atomen und alle mit Sb-Dotierung waren negativ. Alle Proben haben geringere Ladungsträgermobilitäten im Vergleich zur Mutterverbindung  $SrZnSn$ . Gleichzeitig wurden höhere Ladungsträgerkonzentrationen bestimmt, wobei die Probe mit zehn Prozent Ba-Atomen auf der Sr-Position eine Ausnahme bildet. Der Vergleich der elektrischen Leitfähigkeiten, die im Rahmen der Hall-Messungen und der thermoelektrischen Messungen durchgeführt wurden, zeigt gute Übereinstimmungen. Die niedrigeren Seebeck-Koeffizienten der dotierten Verbindungen resultieren aus den höheren Ladungsträgerkonzentrationen und die niedrigeren elektrischen Leitfähigkeiten aus der geringeren Ladungsträgermobilität.

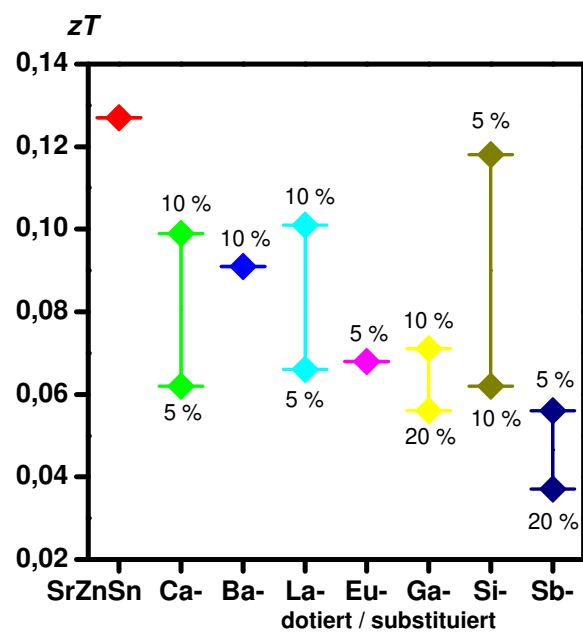


Abb. 3.81.: Vergleich der maximalen Gütewerte der dotierten Proben von SrZnSn.

### 3.3 Verbindungen des Typs $ATMTt$ ( $A = \text{La, Ce}$ ; $TM = \text{Ni, Cu}$ ; $Tt = \text{Si, Sn}$ )

#### 3.3.1 Stand der Literatur - Kristallstrukturen

##### 3.3.1.1 Symmetrieabbau von den Aristotypen $\text{AlB}_2$ und $\text{BaAl}_4$

Die acht untersuchten Verbindungen des Typs  $ATMTt$  kristallisieren in drei Kristallstrukturtypen, die sich vom  $\text{AlB}_2$ - oder vom  $\text{BaAl}_4$ -[362]/ $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ -Typ [363] ableiten. Der Bärnighausen-Symmetriebaum ist in Abbildung 3.82 dargestellt. Der Symmetrieabbau vom  $\text{AlB}_2$  zu den beiden Hettotypen  $\text{ZrBeSi}$  und  $\text{TiNiSi}$  wurde bereits in Kapitel 3.2.1 dargestellt. Die Beschreibung der Gruppe-Untergruppe-Beziehungen ausgehend von  $\text{BaAl}_4$  zum Kristallstrukturtyp  $\text{LaPtSi}$  [364] mit Entwicklung der Atomlagen wird im Folgenden durchgeführt.

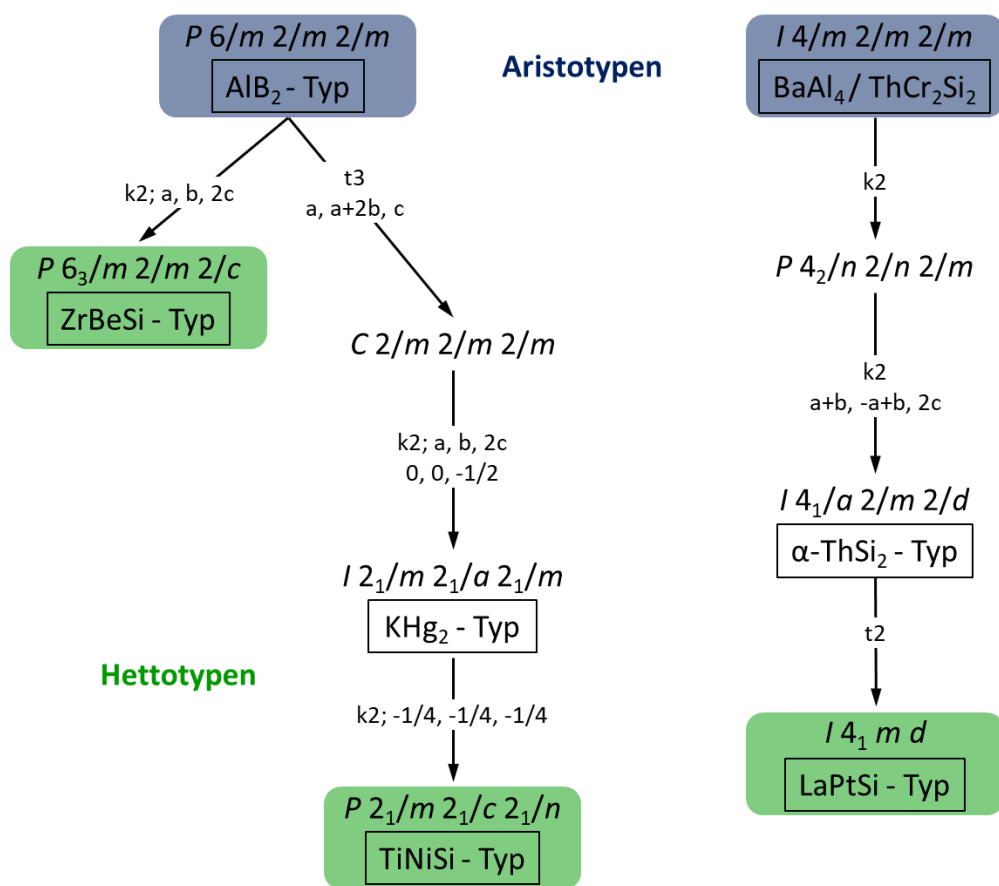


Abb. 3.82.: Bärnighausen-Stammbäume von den Aristotypen  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  und  $\text{AlB}_2$  mit Abbauschritten zu den vorgestellten Strukturtypen.

Der  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ -Typ kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe  $I4/m2/m2/m$  (Nr. 139). Die Th-Atome besetzen die spezielle Lage  $2a$  mit den Ortsparametern  $(0\ 0\ 0)$  und der Lagesymmetrie  $4/mmm$ , die Cr-Atome die spezielle Lage  $4d$  mit den Ortsparametern  $(0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{4})$  und der Lagesymmetrie  $\bar{4}m2$  und die Si-Atome die Wyckoff-Position  $4e$   $(0\ 0\ 0,377)$  und der Lagesymmetrie  $4mm$ . Im Falle des  $\text{BaAl}_4$  liegen die Ba-Atome auf  $2a$  und die Al-Atome sowohl auf  $4d$  und  $4e$ .

Die Ortsparameter von  $\text{BaAl}_4$  entsprechen denen vom  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ , wobei die Ba-Atome die Position der Th-Atome und die Al-Atome die der Cr- und Si-Atome besetzen. Der  $\text{LaPtSi}$ -Typ, mit dem zwei der

untersuchten Verbindungen kristallisieren, lässt sich ausgehend vom Aristotyp  $\text{BaAl}_4$  anhand von drei Symmetriereduzierungen entwickeln. Eine maximale Untergruppe von  $I4/m2/m2/m$  ist der klassengleiche, tetragonale Raumgruppentyp  $P4_2/n2/n2/m$  (Nr. 134). Der Index der Symmetriereduzierung ist 2. Neben dem Verlust der Innenzentrierung ( $I \rightarrow P$ ) gehen weitere Translationssymmetrieelemente verloren. Die Kombination der vierzähligen Drehachse und der Spiegelebene entlang  $[0\ 0\ 1]$  reduziert sich zu einer vierzähligen Schraubenachse mit Index 2 und zu einer Gleitspiegelebene  $n$ . Entlang der Blickrichtung  $[1\ 0\ 0]$  reduziert sich die Spiegelebene ebenfalls zu einer Gleitspiegelebene  $n$ , wohingegen in der Diagonalen  $[1\ 1\ 0]$  die Symmetrie erhalten bleibt. Die Lagesymmetrien aller Wyckoff-Positionen ändern sich, auf  $2a$  reduziert sie sich von  $4/mmm$  zu  $\bar{4}2m$ , auf  $4d$  von  $\bar{4}m2$  zu  $2.22$  und auf  $4e$  von  $4mm$  zu  $2.mm$  ( $4g$ ).

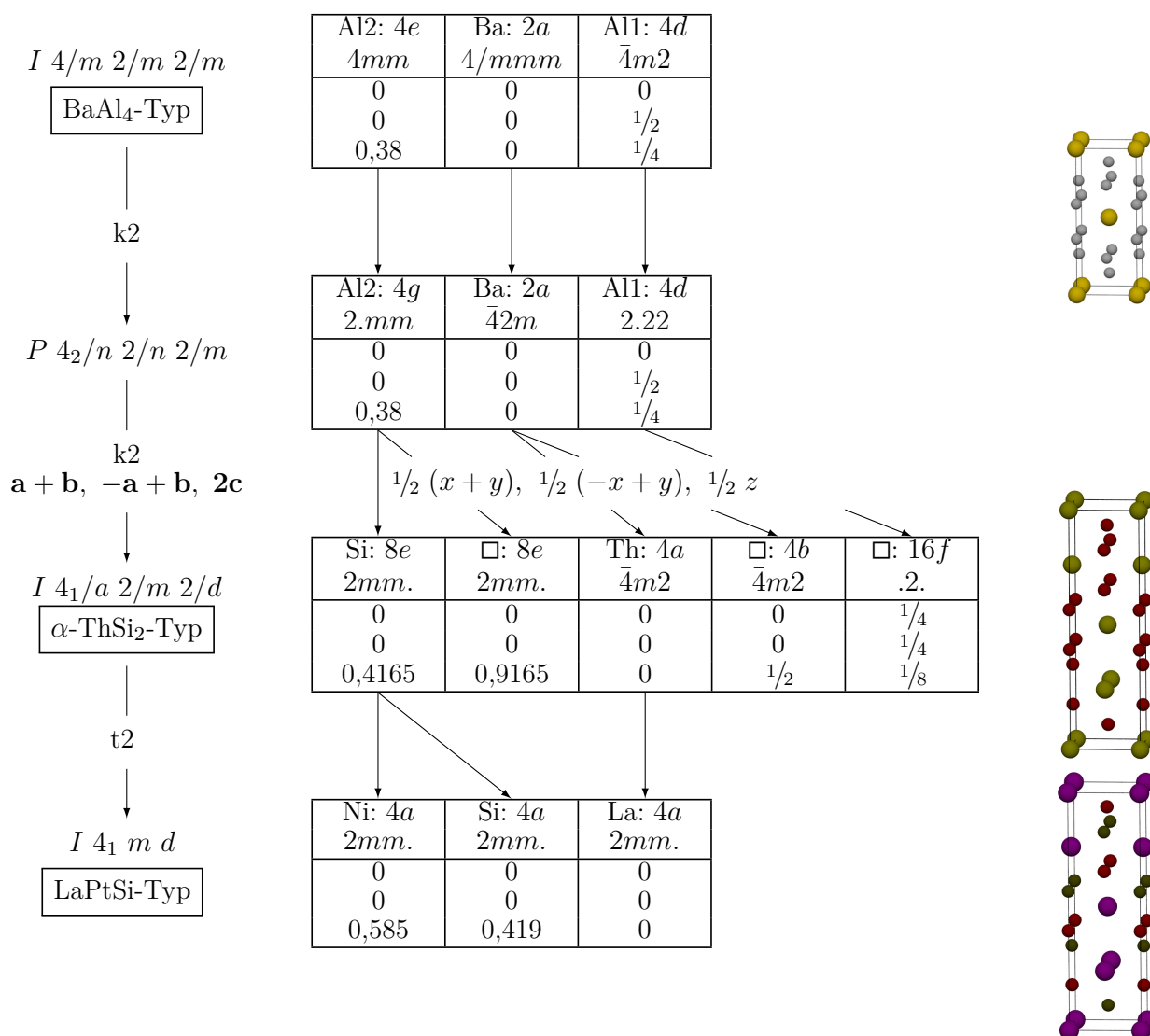


Abb. 3.83.: Bärnighausen-Symmetriebaum mit Atomlagenentwicklung von  $\text{BaAl}_4$  zu  $\text{LaNiSi}$  (LaPtSi-Typ).

Eine weitere Zwischenstufe im Symmetrieabstieg zum LaPtSi-Typ stellt der  $\alpha\text{-ThSi}_2$ -Typ dar [283, 365, 366]. Die Raumgruppe  $I4_1/a2/m2/d$  (Nr. 141) ist eine maximale, klassengleiche Untergruppe des Raumgruppentyps  $P4_2/n2/n2/m$ . Die Symmetrie wird um den Index 2 erniedrigt. Die Basistransformation der Translationsvektoren  $a+b$ ,  $-a+b$ ,  $2c$  resultiert in einer deutlich größeren Elementarzelle vom  $\text{BaAl}_4$ -Typ

mit Innenzentrierung, die in Abbildung 3.84 dargestellt ist. Zum Vergleich wurde die Elementarzelle der Verbindung mit der Raumgruppe  $P4/n2_1/m2/m$  mit grünen Kanten hinzugefügt.

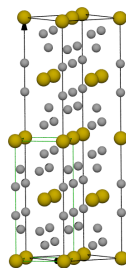


Abb. 3.84.: Elementarzelle von  $\text{BaAl}_4$  in der Raumgruppe  $I4_1/a2/m2/d$  (gelb: Ba, grau: Al).

Die vergrößerte Elementarzelle führt des Weiteren zu einer Erhöhung der Multiplizität aller Wyckoff-Positionen um den Faktor 4. Die Ortsparameter werden mit  $\frac{1}{2}(x+y)$ ,  $\frac{1}{2}(-x+y)$ ,  $\frac{1}{2}z$  transformiert. Die Punktlage  $4g$  spaltet in  $2 \times 8e$  auf  $(0\ 0\ z_1)$  und  $(0\ 0\ z_2)$  unter Erhalt der Lagesymmetrie auf.  $2a$  spaltet in  $4a$   $(0\ 0\ 0)$  und  $4b$   $(0\ 0\ \frac{1}{2})$  auf. Auch hier bleibt die Lagesymmetrie unverändert.  $4d$  geht in  $16f$   $(\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{8})$  über und die Lagesymmetrie reduziert sich auf  $.2..$  Die Elementarzelle von  $\text{ThSi}_2$  (Abb. 3.83, rechts, Mitte) hat vakante Lagen  $4b$ ,  $8e$   $(0\ 0\ z_2)$  und  $16f$  sowie die Si-Atome auf  $8e$   $(0\ 0\ 0,4165)$  und die Th-Atome auf der speziellen Lage  $(0\ 0\ 0)$ .

Zuletzt wird der LaPtSi-Typ am Beispiel der Verbindung  $\text{LaNiSi}$  entwickelt [367].  $I4_1/a2/m2/d$  (Nr. 109) ist eine translationengleiche, maximale Untergruppe der Raumgruppe  $I4_1/a2/m2/d$ . Die Punktgruppe erniedrigt sich von  $4/mmm$  auf  $4mm$ , die Translationsvektoren bleiben erhalten. Die Spiegelachse senkrecht zu  $[0\ 0\ 1]$  und deren Vervielfältigungen durch die Schraubenachsen entfallen. Die vakanten Punktlagen wurden bei der Entwicklung nicht berücksichtigt. Der Ortsparameter  $z_c$  der Wyckoff-Position  $4a$  ist durch die Symmetriereduzierung frei  $(0\ 0\ z_1)$ . Die Lagesymmetrie erniedrigt sich von  $\bar{4}m2$  auf  $2mm$ . Die Punktlage  $8e$  spaltet unter Halbierung der Multiplizität und Erhalt der Lagesymmetrie in  $2 \times 4a$  auf, zwei neue Ortsparameter  $(0\ 0\ z_2)$  und  $(0\ 0\ z_3)$  resultieren. Im beschriebenen Beispiel  $\text{LaNiSi}$  besetzen die La-Atome  $(0\ 0\ 0)$ , die Ni-Atome  $(0\ 0\ 0,585)$  und die Si-Atome  $(0\ 0\ 0,419)$ . Andere Möglichkeiten zur Entwicklung des LaPtSi-Typs aus dem Aristotyp sind in Abbildung 3.85 dargestellt.

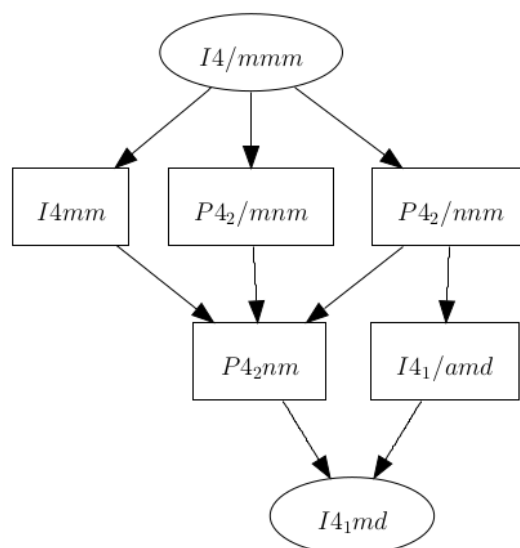


Abb. 3.85.: Gruppe-Untergruppe-Beziehungen vom Aristotyp  $\text{BaAl}_4$  zum  $\text{LaPtSi}$ -Typ.

### 3.3.1.2 $\text{LaCuSi}$ , $\text{CeCuSi}$ , $\text{LaCuSn}$ und $\text{CeCuSn}$

Die 1:1:1 Phasen, die sich aus den Seltenerdmetallen Lanthan und Cer, den Tetrelementen Silicium beziehungsweise Zinn und aus Kupfer zusammensetzen, kristallisieren mit dem  $\text{ZrBeSi}$ -Typ. Dieser wurde bereits in Kapitel 3.2.1.2 beschrieben und wird hier nochmal exemplarisch an der Kristallstruktur von  $\text{LaCuSi}$  in Abbildung 3.86 gezeigt.

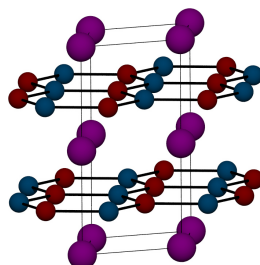


Abb. 3.86.: Erweiterte Elementarzelle der Verbindung  $\text{LaCuSi}$ , Blickrichtung entlang der  $a$ -Achse (violett: La, türkis: Cu, rot: Si).

Die Verbindungen unterscheiden sich in ihren Gitterparametern, somit in gleichem Maße in ihren Verhältnissen  $c/a$  sowie in den Volumina der Elementarzellen. Tabelle 3.33 fasst alle relevanten kristallographischen Parameter aus der Literatur zusammen [368–374]. Die Stannide wurden auch mit dem  $\text{LiGaGe}$ -Typ beschrieben (vgl. Kapitel 3.2.1.3). Die genaue Betrachtung liefert zwei Abhängigkeiten von den eingesetzten Elementen. Zum einen vergrößert sich der Gitterparameter  $a$  um  $\sim 0,3 \text{ \AA}$ , wenn man die Si-Atome gegen Sn-Atome tauscht. Zum anderen wird  $c$  beim Wechsel von La auf Ce um  $\sim 0,2 \text{ \AA}$  kleiner. Beide beschriebenen Änderungen haben nur einen Einfluss auf den korrespondierenden, nicht aber auf den anderen Gitterparameter. Das Verhältnis  $c/a$  sinkt als Resultat von 1,9135 bei  $\text{LaCuSi}$  auf 1,7322 bei  $\text{CeCuSn}$ . Das Volumen der Elementarzelle der Sn-Verbindungen ist demnach deutlich größer als das der Si-Vertreter. Die Ortsparameter, Lagesymmetrien und Wyckoff-Positionen der isostrukturellen Verbindungen des  $\text{ZrBeSi}$ -Typs sind in Tabelle 3.34 zusammengefasst.

Tabelle 3.33.: Kristallographische Parameter von LaCuSi, CeCuSi, LaCuSn und CeCuSn [369, 370, 372, 373]

Verbindung	LaCuSi	CeCuSi	LaCuSn	CeCuSn
Kristallsystem	hexagonal			
Raumgruppe	$P6_3/mmc$ (Nr. 194)			
$Z$	2			
$a / \text{\AA}$	4,268(1)	4,2359(1)	4,583(2)	4,582(1)
$c / \text{\AA}$	8,167(1)	7,9808(1)	8,173(3)	7,937(2)
$c/a$	1,9135	1,8841	1,7833	1,7322
$V / \text{\AA}^3$	128,84(6)	124,01(1)	148,7(2)	144,31(7)
$\rho_{\text{cryst.}} / \text{g/cm}^3$	5,968	6,206	7,196	7,419

Tabelle 3.34.: Ortsparameter von LaCuSi, CeCuSi, LaCuSn und CeCuSn [369, 370, 372, 373].

Atom	Wyckoff-Pos.	Lagesym.	$x/a$	$y/b$	$z/c$
La/Ce	$2a$	$\bar{3}m.$	0	0	0
Cu	$2d$	$\bar{6}m2$	$1/3$	$2/3$	$1/4$
Si/Sn	$2c$	$\bar{6}m2$	$1/3$	$2/3$	$3/4$

### 3.3.1.3 LaNiSn und CeNiSn

Die Verbindungen LaNiSn und CeNiSn kristallisieren im bereits in Kapitel 3.2.1.5 vorgestellten TiNiSi-Typ [375, 376]. Die erweiterten Elementarzellen der Vertreter sind in Abbildung 3.87 dargestellt und die Bindungsverhältnisse angedeutet. Zur Verdeutlichung der Lagenunterschiede der Ni- und Sn-Atome wurde die Elementarzelle von CeNiSn im Vergleich zu den Literaturangaben in Richtung  $c$  um  $1/2$  verschoben.

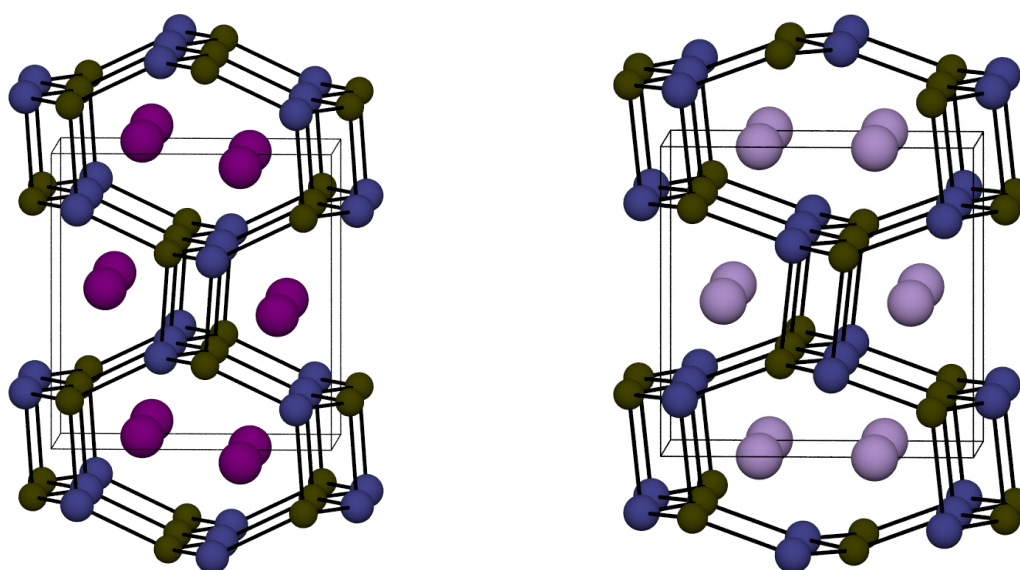


Abb. 3.87.: Kristallstrukturen der Verbindungen, Blickrichtung entlang der  $b$ -Achse; links: LaNiSn; rechts: CeNiSn (lila: Ce, violett: La, grün: Ni, blau: Sn).

Die Kristallstrukturdaten beider Verbindungen werden in den Tabellen 3.35 und 3.36 zusammengefasst. Wegen der sehr ähnlichen Atomradien von Cer und Lanthan weisen die Phasen auch ähnliche Gitterparameter sowie ähnliche Verhältnisse  $a/b$  auf. Die Darstellung der beiden Strukturen zeigte bereits, dass die

Tabelle 3.35.: Kristallographische Parameter von LaNiSn und CeNiSn [375, 376].

Verbindung	LaNiSn	CeNiSn
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	$Pnma$ (Nr. 62)	
$Z$	4	
$a$ / Å	7,7672	7,523(3)
$b$ / Å	4,7409	4,592(2)
$c$ / Å	7,3215	7,561(5)
$a/b$	1,6383	1,6383
$V$ / Å <sup>3</sup>	269,60	261,2(3)
$\rho_{\text{cryst.}}$ / g/cm <sup>3</sup>	7,818	8,074

Sn- und Ni-Atome ihre Positionen in der Kristallstruktur tauschen. Die La-Atome sind deutlich aus der  $bc$ -Ebene ausgelenkt.

Tabelle 3.36.: Ortsparameter von LaNiSn und CeNiSn [375, 376].

Atom	Wyckoff-Pos.	Lagesym.	$x/a$	$y/b$	$z/c$
La	$4c$	.m.	0,9694	$1/4$	0,6839
Ni	$4c$	.m.	0,1760	$1/4$	0,0743
Sn	$4c$	.m.	0,3232	$1/4$	0,3993
Ce	$4c$	.m.	0,0115	$1/4$	0,1922
Ni	$4c$	.m.	0,8139	$1/4$	0,6097
Sn	$4c$	.m.	0,1959	$1/4$	0,5691

### 3.3.1.4 LaNiSi und CeNiSi

Die Verbindungen LaNiSi und CeNiSi kristallisieren im LaPtSi-Typ [364, 367, 377]. Der tetragonale Raumgruppentyp ist  $I4_1md$  (Nr. 109). Die raumzentrierte Elementarzelle von LaNiSi ist erweitert in Abbildung 3.88 dargestellt. Weiterhin wurden die Bindungsverhältnisse im betrachteten Zellausschnitt angedeutet. Alle Atome besetzen die spezielle Lagen  $4a$  ( $0\ 0\ z_x$ ). Das anionische Teilgitter, das sich alternierend aus Si- und Ni-Atomen aufbaut, ist dreidimensional ausgedehnt. Durch die Besetzung der Punktlage  $4a$  ergeben sich entlang der  $a$ -Achse hexagonale Kanäle, die mit La-Atomen kettenförmig versetzt besetzt sind. Solche Kanäle treten in ähnlicher Form auch bei Zeolithen auf. Entlang der  $c$ -Richtung weist die erweiterte Elementarzelle jedoch keine Kanäle auf. Die Kristallstrukturdaten werden in den Tabellen 3.37 und 3.38 zusammengefasst. Da die beiden Lanthanoide einen sehr ähnlichen Atomradius haben, weichen auch die Gitterparameter und somit das Verhältnis  $c/a$  nur geringfügig voneinander ab.



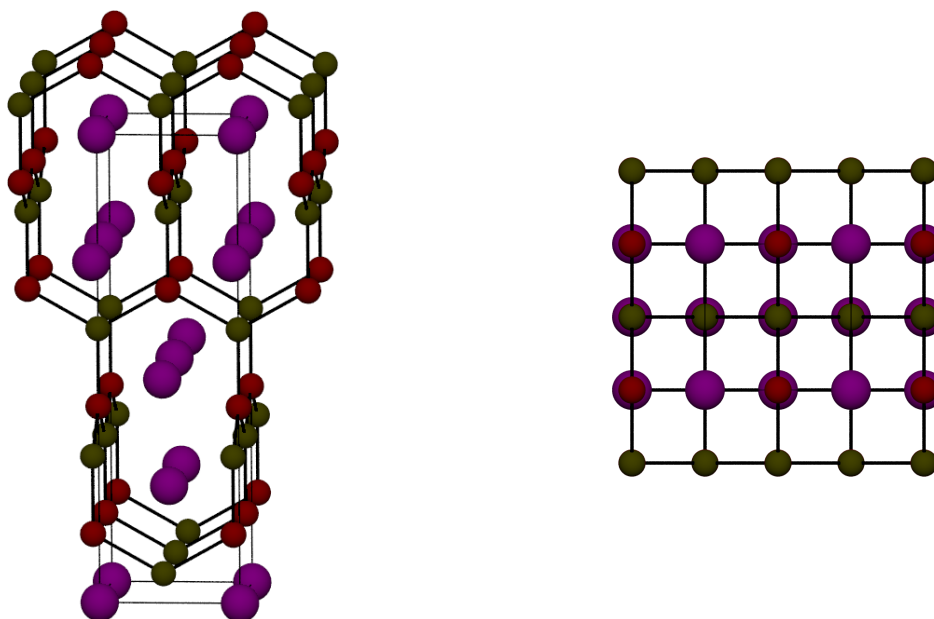


Abb. 3.88.: Kristallstruktur des LaPtSi-Typs (violett: La, grün: Ni, rot: Si); links: Blickrichtung entlang der  $a$ -Achse, rechts: Blickrichtung entlang der  $c$ -Achse.

Tabelle 3.37.: Kristallographische Parameter von LaNiSi und CeNiSi [367, 377].

Verbindung	LaNiSi	CeNiSi
Kristallsystem	tetragonal	
Raumgruppe	$I4_1md$ (Nr. 109)	
$Z$	4	
$a$ / Å	4,181(1)	4,0709(1)
$c$ / Å	14,069(1)	14,0158(3)
$c/a$	3,3650	3,4429
$V$ / Å <sup>3</sup>	245,9(2)	232,27(1)
$\rho_{\text{cryst.}}$ / g/cm <sup>3</sup>	6,123	6,488

Tabelle 3.38.: Ortsparameter von LaNiSi und CeNiSi [367, 377].

Atom	Wyckoff-Pos.	Lagesym.	$x/a$	$y/b$	$z/c$
La	$4a$	2mm.	0	0	0
Ni	$4a$	2mm.	0	0	0,585
Si	$4a$	2mm.	0	0	0,419
Ce	$4a$	2mm.	0	0	0
Ni	$4a$	2mm.	0	0	0,5862(3)
Si	$4a$	2mm.	0	0	0,4178(4)

Die Bindungsverhältnisse im LaPtSi-Typ werden durch die Betrachtung der Koordinationspolyeder und Atomabstände deutlich. Abbildung 3.89 zeigt schematisch die Umgebung der Atome im LaNiSi. Die Ni-

Atome sind im Abstand von  $d(\text{Ni-Si}) = 2,34 \text{ \AA}$  von einem und in  $d(\text{Ni-Si}) = 2,40 \text{ \AA}$  von zwei weiteren Si-Atomen trigonal planar koordiniert. Die Verzerrung des Dreiecks, die sich durch die unterschiedlichen Ni-Si-Abstände äußert, ist abhängig von den beiden Ortsparametern  $z/c$ . Die Dreiecke sind allseitig eckenverknüpft, entlang  $c$  sind sie jeweils um  $90^\circ$  gedreht. Werden die im Abstand von  $d(\text{Ni-La}, 2x) = 3,12 \text{ \AA}$  und  $d(\text{Ni-La}, 4x) = 3,19 \text{ \AA}$  benachbarten La-Atome der zweiten Koordinationssphäre berücksichtigt, ergibt sich ein dreifach überdachtes Prisma (KZ = 3+3). Da die Si- und Ni-Atome im Untergitter alternieren, haben sie auch die gleiche Koordination. Die Seltenerdmetallatome haben eine komplexere Koordinationssphäre. Insgesamt besteht die erste Koordinationssphäre aus zwölf Nachbarn, die sich in je sechs Si- und sechs Ni-Atome unterteilen. Während die Abstände zu den sechs Si-Atomen annähernd gleich sind ( $d(\text{La-Si}, 6x) = 3,17 \text{ \AA}$ ), spalten sich die sechs Abstände zu den Ni-Atomen in zwei Gruppen auf, zwei mit  $d_1(\text{La-Ni}) = 3,12 \text{ \AA}$  und vier mit  $d_2(\text{La-Ni}) = 3,19 \text{ \AA}$ . Insgesamt ergibt sich daraus ein erweitertes, verdrehtes Doppelkeil, ein Johnson-Polyeder, mit den Koordinationszahlen 6+6.

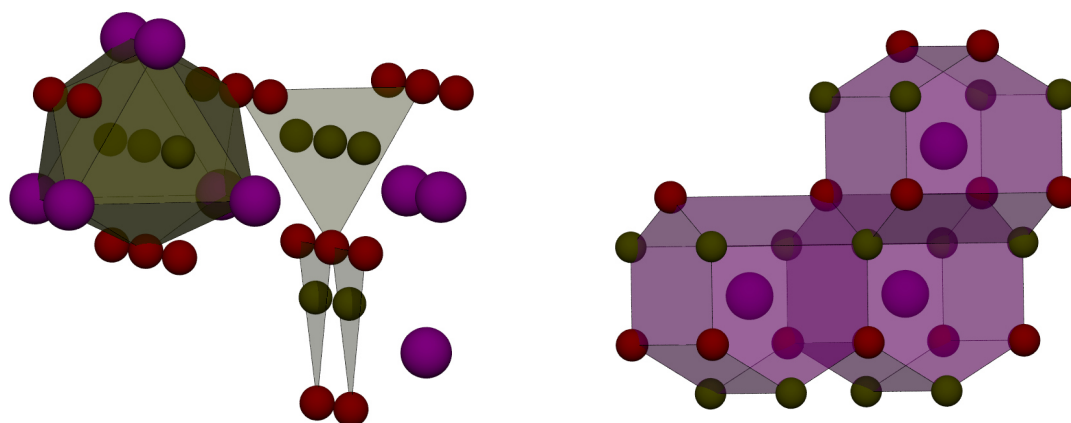


Abb. 3.89.: Strukturfragmente und Polyeder des LaPtSi-Typs (violett: La, grün: Ni, rot: Si); links: Koordinationsspolyeder der Ni- und Si-Atome; rechts: Koordinationsspolyeder (KZ = 6+6) der La-Atome.

### 3.3.2 Synthese und Verdichtung

Mehrere Phasen der stöchiometrischen Zusammensetzung  $ATMTt$  mit  $A = \text{Ce, La}$ ,  $TM = \text{Cu, Ni}$  und  $Tt = \text{Si, Sn}$  wurden synthetisiert und charakterisiert. Als Ausgangsstoffe wurde elementares Lanthan, Cer, Nickel und Kupfer, Zinn und Silicium eingesetzt. Alle Verbindungen wurden im Lichtbogenofen, wie in Kapitel 2.2.2.2 beschrieben, synthetisiert und anschließend ausgelagert (Kapitel 2.2.1). Die Einwaagen, die im Anhang Tabelle A.2 zu finden sind, und das Vermengen der pulverförmigen Elemente erfolgte wegen der Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Seltenerdmetalle stets im Handschuhkasten. Es wurden nur Ausgangsstoffe mit einer Reinheit größer als 99,9 % verwendet (Tabelle A.1), um das Auftreten von Effekten durch extrinsische Verunreinigungen zu minimieren. Die Synthesebedingungen sind im Anhang für alle Proben tabellarisch zusammengefasst (Tabelle A.3). Nach der Synthese und der Auslagerung wurden alle Produkte röntgenographisch untersucht. Die gemessenen kristallographischen Daten wurden mit den Literaturdaten verglichen.

Die Pulver wurden mit FAST verdichtet. Graphit-Werkzeuge mit 10 mm Innendurchmesser wurden eingesetzt, und die Temperatur wurde in Abhängigkeit von den erwarteten Schmelztemperaturen entweder mit einem Thermoelement oder mit einem Pyrometer gemessen. Die Einstellung von Druck und Tempe-

ratur erfolgte mit einem Programm, für das die Parameter im Anhang, Tabelle A.4 hinterlegt sind. Die Sintertemperaturen variierten in Abhängigkeit von den verwendeten Elementen, wobei Silicium zu einer Erhöhung der Sintertemperaturen führte. Nach der Politur der Oberfläche wurden zylindrische Proben erhalten. Die Lagerung erfolgte unter Luft. Zur qualitativen Beurteilung der nach dem FAST-Prozessen vorliegenden Phasen wurden alle Formkörper mit Pulverdiffraktometrie im Reflexionsmodus untersucht. Die Dichten wurden, wie in Kapitel 2.3.6 beschrieben, bestimmt. Die Dimensionen und Massen der Proben sind im Anhang Tabelle A.5) zusammengefasst.

### 3.3.3 Röntgenographische Charakterisierung

Die von den Syntheseprodukten vor und nach der Verdichtung aufgenommenen Röntgenpulverdiffraktogramme wurden mit der Rietveld-Methode auf Basis der Literaturwerte angepasst. Die acht Verbindungen kristallisieren in drei unterschiedliche Strukturtypen. Die Ergebnisse erlaubten die Evaluierung der Synthese- und der Verdichtungsbedingungen. Im Folgenden werden die Diffraktogramme der Verbindungen vor und nach der Verdichtung in jeweils einer Abbildung verglichen.

Vier Phasen kristallisieren mit dem ZrBeSi-Typ. Die Ergebnisse der Untersuchung von LaCuSi sind in Abbildung 3.90 gezeigt. Die Zielphase wurde durch Synthese im Lichtbogenofen erhalten. Ein nicht

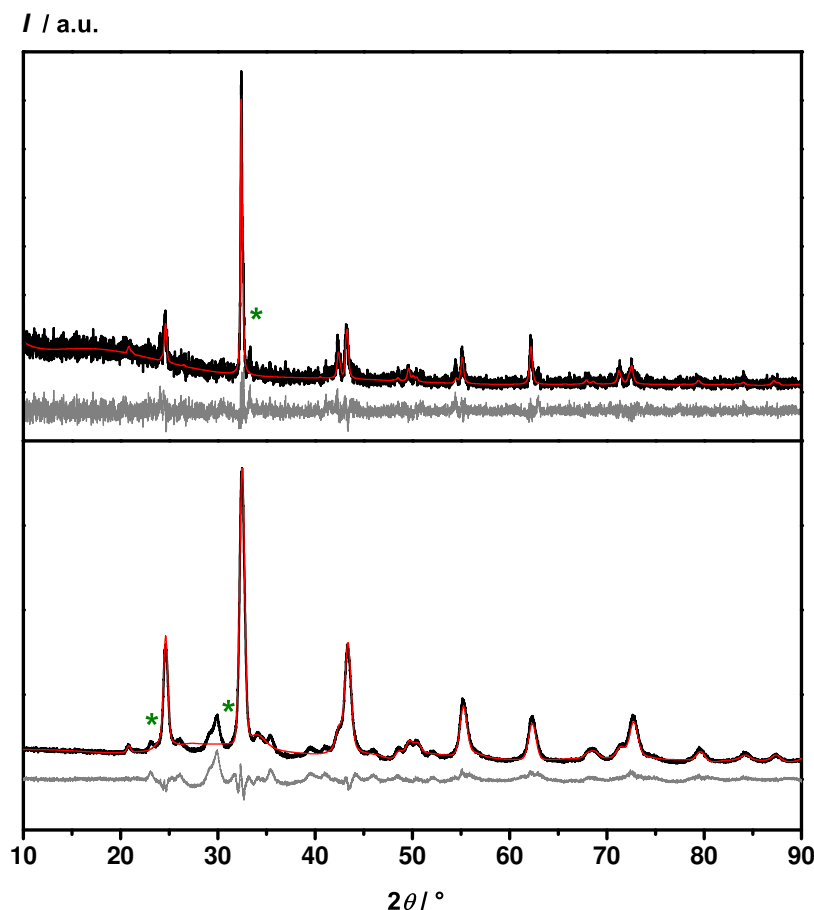


Abb. 3.90.: Pulverdiffraktogramme von LaCuSi (schwarz: beobachtet, rot: berechnet, grau: Differenz); oben: nach Behandlung im Lichtbogenofen; unten: nach Verdichtung.

identifizierbarer Reflex bei  $32^\circ 2\theta$  konnte nicht angepasst werden. Nach der Auslagerung wurde keine Rönt-

genpulveraufnahme gemacht. Die Verdichtung änderte die Zusammensetzung der Probe. LaCuSi war noch die Hauptphase, aber zusätzlich konnten neue Fremdreﬂexe detektiert werden. Die Fremdreﬂexe sind entweder eine Folge der Verdichtung oder der Oxidation der Oberfläche während der nachfolgenden Lagerung. Die kristallographischen Parameter werden in Tabelle 3.39 mit den Literaturwerten verglichen. Der Gitterparameter  $c$  ist um 0,2 Å größer. Die verdichtete Probe zeigt einen signifikant kleineren Gitterparameter  $c$ , was nicht erklärt werden kann.

Tabelle 3.39.: Vergleich der kristallographischen Parameter von LaCuSi mit den Literaturwerten (vgl. Tabelle 3.33) [369].

	Literatur	eigene Arbeit	
		nach Synthese	nach Verdichtung
$a$ / Å	4,268(1)	4,245(2)	4,202(3)
$c$ / Å	8,167(1)	8,388(3)	7,586(8)
Strahlung		Cu- $K_{\alpha,1}$	
$R_{\text{exp}}$ / %		21,83	3,23
$R_{\text{wp}}$ / %		21,74	9,15
$R_{\text{p}}$ / %		16,33	6,46
$GoF$		1,00	2,83

Die Pulverdiffraktogramme der Verbindung CeCuSi werden in Abbildung 3.91 gezeigt. Nach der Synthese im Lichtbogenofen wies die Probe noch geringfügige Verunreinigungen auf. Die beobachteten Fremdreﬂexe waren nach der Auslagerung nicht mehr nachweisbar. Die Verdichtung der Probe führte zu keiner signiﬁkanten Veränderung, bis auf einen Reflex geringer Intensität bei  $31^\circ 2\theta$ . Das Reflex-/Rausch-Verhältnis aller Kurven ist sehr gut. Die kristallographischen Parameter sind in Tabelle 3.40 zusammengefasst. Die Gütewerte der Anpassungen sind zwar in einem guten Bereich, jedoch sind die Residuen deutlich oberhalb zehn Prozent. Das Diffraktogramm, das nach der Verdichtung aufgenommen wurde, konnte bis zu niedrigen Residuen angepasst werden, hat aber keinen guten Gütewert.

Tabelle 3.40.: Vergleich der kristallographischen Parameter von CeCuSi mit den Literaturwerten (vgl. Tabelle 3.33) [370].

	Literatur	eigene Arbeit		
		nach Synthese	nach Auslagerung	nach Verdichtung
$a$ / Å	4,2359(1)	4,147(1)	4,236(1)	4,203(1)
$c$ / Å	7,9808(1)	8,378(2)	8,012(1)	8,096(1)
Strahlung			Cu- $K_{\alpha,1}$	
$R_{\text{exp}}$ / %		22,66	15,26	3,02
$R_{\text{wp}}$ / %		29,82	15,29	6,24
$R_{\text{p}}$ / %		22,95	11,57	4,69
$GoF$		1,12	1,00	2,07

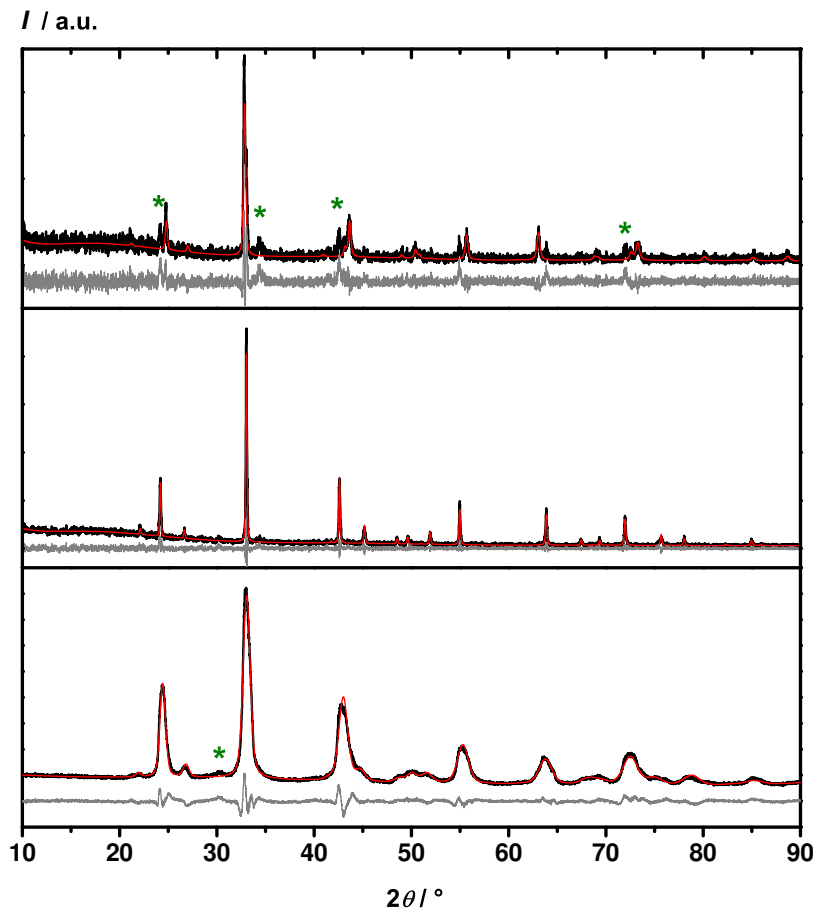


Abb. 3.91.: Pulverdiffraktogramme von CeCuSi (schwarz: beobachtet, rot: berechnet, grau: Differenz); oben: nach Synthese im Lichtbogenofen; Mitte: nach Auslagerung; unten: nach Verdichtung.

Die Verbindung LaCuSn wurde röntgenographisch untersucht und die aufgenommenen Diffraktogramme sind in Abbildung 3.92 dargestellt. Die Zielphase wurde bereits nach der Synthese im Lichtbogenofen gefunden. Die Reflexe bei  $25^\circ$  und  $42^\circ$  werden vermutlich durch Verunreinigungen hervorgerufen. Die Auslagerung führte zu weiteren, nicht identifizierbaren Fremdrelexen im Bereich um  $33^\circ 2\theta$ . Die Verdichtung mit FAST reduzierte die Intensitäten der Reflexe der Zielphase und erhöhte stattdessen die der Nebenphasen. Die Verbindung LaCuSn wurde in der Literatur auch mit der Kristallstruktur des LiGaGe-Typs beschrieben. Die hier beschriebenen Beobachtungen legen nahe, dass während der Auslagerung und Verdichtung entweder eine Phasenumwandlung in eine Phase mit diesem Strukturtyp, eine Zersetzung zu einer anderen Phase oder die Kristallisation von zuvor amorphen Nebenphasen stattfand. Tabelle 3.41 enthält die kristallographischen Parameter. Die Residuen sind hoch.

Die Pulverdiffraktogramme der Probe CeCuSn finden sich in Abbildung 3.93. Die Zielphase wurde bereits während der Synthese im Lichtbogenofen nahezu quantitativ erhalten. Die Auslagerung führte zur Bildung von kristallinen Nebenphasen. Eine signifikante Anzahl an Fremdrelexen wurde detektiert, diese konnten aber keiner bekannten Phase zugeordnet werden. Auch nach der Verdichtung waren die Reflexe im aufgezeichneten Diffraktogramm vorhanden. Wie schon bei LaCuSn führte die Auslagerung vermutlich zu einer Phasenumwandlung. Die Auswertung in Tabelle 3.42) zeigte, dass die Gitterparameter trotz hoher

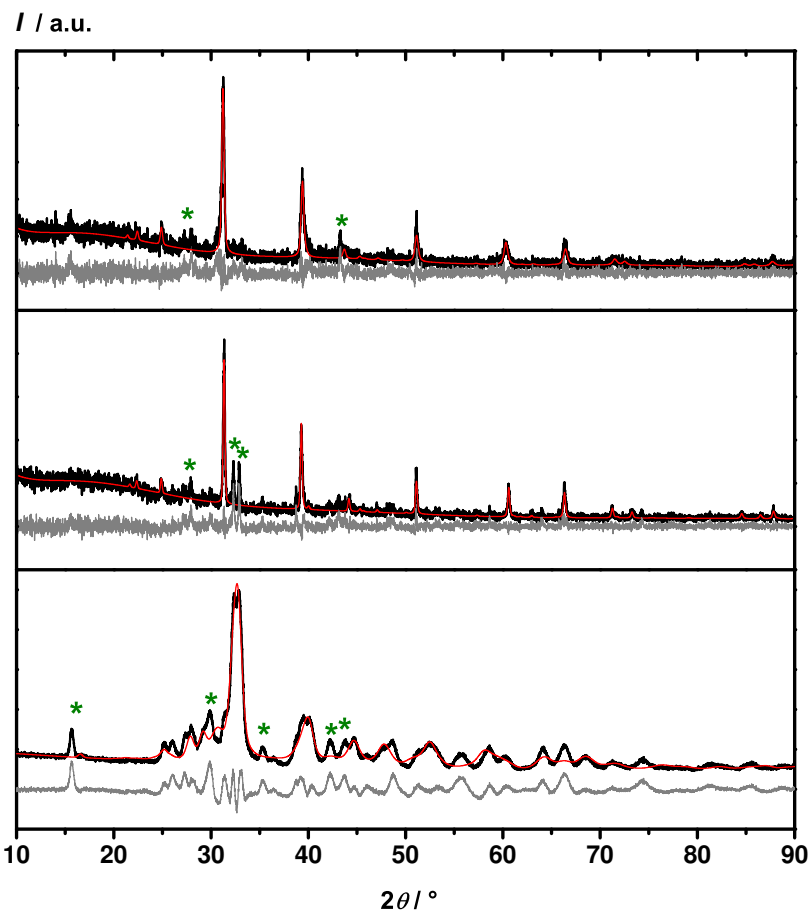


Abb. 3.92.: Pulverdiffraktogramme von LaCuSn und Zersetzungsprodukten (schwarz: beobachtet, rot: berechnet, grau: Differenz); oben: nach Synthese im Lichtbogenofen; Mitte: nach Auslagerung; unten: nach Verdichtung.

Tabelle 3.41.: Vergleich der kristallographischen Parameter von LaCuSn mit den Literaturwerten (vgl. Tabelle 3.33) [372].

	Literatur	eigene Arbeit	
		nach Synthese	nach Auslagerung
$a / \text{\AA}$	4,583(2)	4,564(1)	4,577(1)
$c / \text{\AA}$	8,173(3)	8,269(2)	8,185(1)
Strahlung		Cu- $K_{\alpha,1}$	
$R_{\text{exp}} / \%$		19,32	14,39
$R_{\text{wp}} / \%$		20,35	16,83
$R_{\text{p}} / \%$		15,46	12,35
$GoF$		1,05	1,17

Residuen in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten sind. Nach der Verdichtung wird ein hoher Gütewert erhalten.

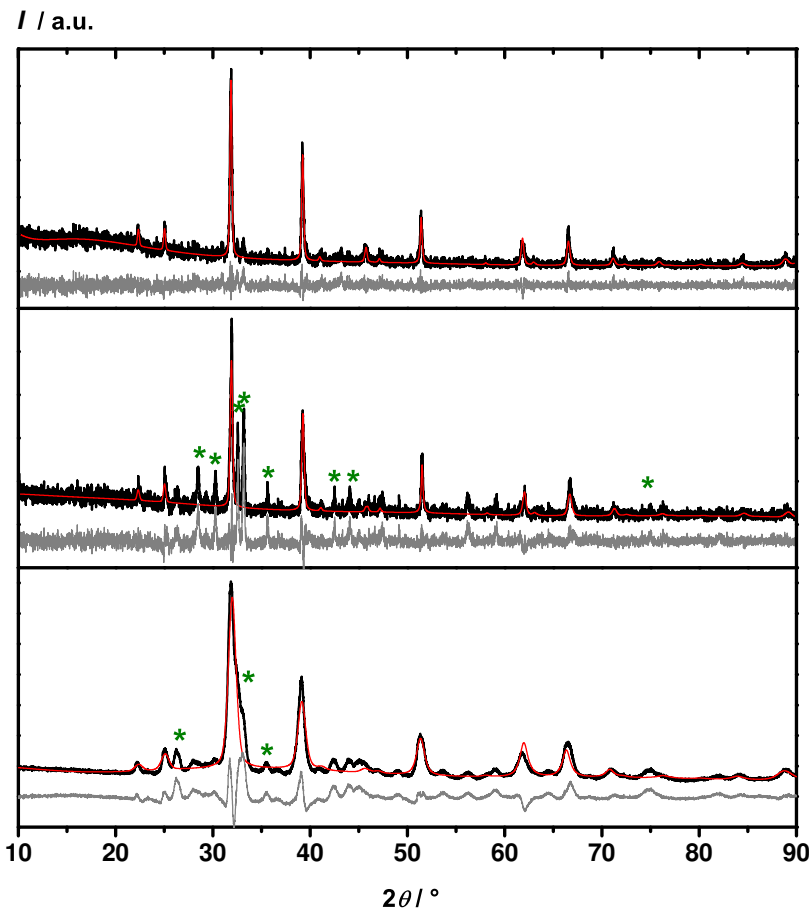


Abb. 3.93.: Pulverdiffraktogramme von CeCuSn (schwarz: beobachtet, rot: berechnet, grau: Differenz); oben: nach Synthese im Lichtbogenofen; Mitte: nach Auslagerung; unten: nach Verdichtung.

Tabelle 3.42.: Vergleich der kristallographischen Parameter von CeCuSn mit den Literaturwerten (vgl. Tabelle 3.33) [373].

	Literatur	eigene Arbeit		
		nach Synthese	nach Auslagerung	nach Verdichtung
$a / \text{\AA}$	4,582(1)	4,584(1)	4,573(1)	4,614(1)
$c / \text{\AA}$	7,937(2)	7,917(2)	7,878(2)	7,890(3)
Strahlung			Cu- $K_{\alpha,1}$	
$R_{\text{exp}} / \%$		21,99	21,93	3,22
$R_{\text{wp}} / \%$		21,78	28,71	14,40
$R_{\text{p}} / \%$		16,26	21,56	10,53
$GoF$		0,99	1,31	4,47

Proben von den zwei Verbindungen LaNiSn und CeNiSn, die mit dem TiNiSi-Typ kristallisieren, wurden nach der Synthese, nach der Auslagerung und nach der Verdichtung röntgenographisch untersucht. Die Anpassung der Diffraktogramme erfolgte unter Freigabe der Gitterparameter  $a$ ,  $b$  und  $c$  sowie der Ortsparameter  $z_a$  und  $z_c$ . Die Literaturwerte dienten als Startpunkt der Verfeinerung. Die Ergebnisse der

Untersuchungen von LaNiSn sind in Abbildung 3.94 zusammengefasst. Die Reflexe der Zielphase konnten

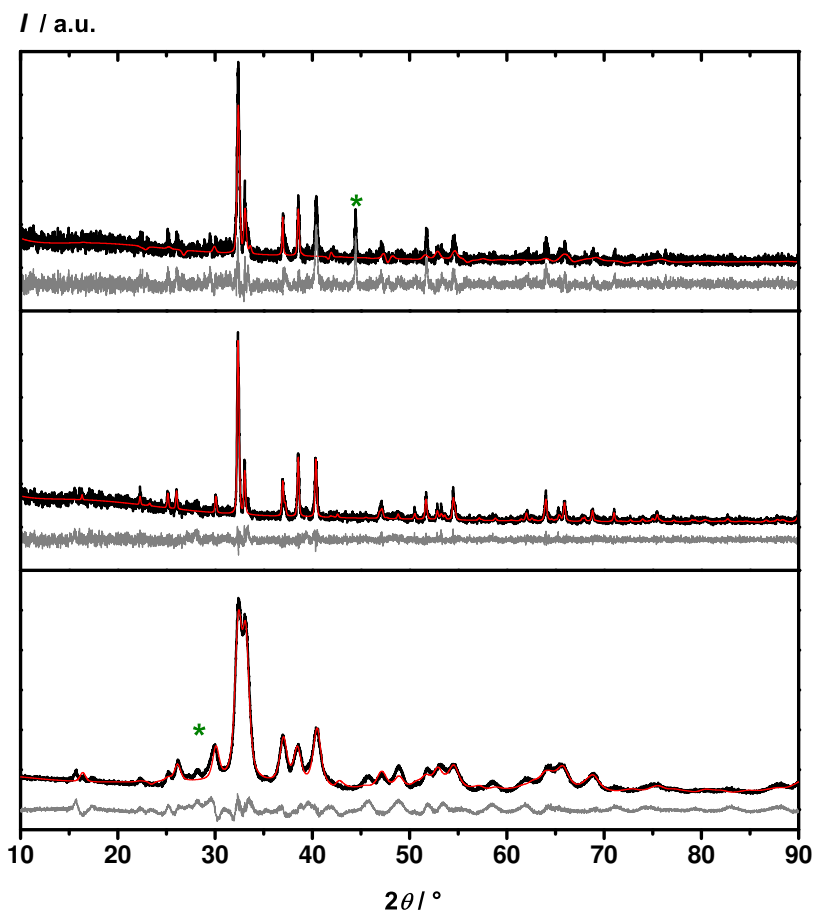


Abb. 3.94.: Pulverdiffraktogramme von LaNiSn (schwarz: beobachtet, rot: berechnet, grau: Differenz); oben: nach Synthese im Lichtbogenofen; Mitte: nach Auslagerung; unten: nach Verdichtung.

im Pulverdiffraktogramm, das nach der Synthese aufgenommen wurde, angepasst werden. Ein Fremdreiflex trat bei  $43^\circ$   $2\theta$  auf und ein zur Verbindung gehörender Reflex bei  $39^\circ$   $2\theta$  konnten nicht angepasst werden. Nach der Auslagerung war die Probe phasenrein. Das Reflex-/Rausch-Verhältnis wurde nicht wesentlich verbessert. Nach der Verdichtung wurde der kompakte Probenkörper im Reflexionsmodus untersucht. Es konnte festgestellt werden, dass keine Zersetzung der Phase stattfand. Kleine und nicht identifizierbare Reflexe wurden abweichend zur vorherigen Untersuchung gefunden. Die Messung fand an Luft statt, was eine Oxidation der Probe nahelegt. Die verfeinerten Parameter sind in den Tabellen 3.43 und 3.44 zusammengefasst.

Die Diffraktogramme der Verbindung CeNiSn sind in Abbildung 3.95 dargestellt. Nach der Synthese der Probe im Lichtbogenofen konnten die Reflexe der Zielphase im Diffraktogramm angepasst werden. Die niedrige Qualität lässt eine Identifizierung von Nebenphasen nicht zu. Durch die Auslagerung der Probe wurde die Kristallinität und somit das Reflex-/Rausch-Verhältnis deutlich verbessert. Drei breite Fremdreiflexe ließen sich  $\text{CeO}_2$  zuordnen und deuten eine Oxidation der Probe an. Der verdichtete Probenkörper wurde an Luft im Reflexionsmodus untersucht und das erhaltene Diffraktogramm zeigte fast ausschließlich das Oxid. Die Ergebnisse lassen vermuten, dass die Verbindung CeNiSn deutlich empfindlicher gegenüber Luft ist als das vorher beschriebene LaNiSn. Die Parameter nach Rietveld-Anpassung des Diffraktogramms



Tabelle 3.43.: Vergleich der kristallographischen Parameter von LaNiSn mit den Literaturwerten (vgl. Tabelle 3.35) [375].

	Literatur	eigene Arbeit		
		nach Synthese	nach Auslagerung	nach Verdichtung
$a / \text{\AA}$	7,7672	7,662(4)	7,680(1)	7,675(2)
$b / \text{\AA}$	4,7409	4,628(2)	4,661(1)	4,675(2)
$c / \text{\AA}$	7,3215	7,276(4)	7,618(1)	7,591(3)
Strahlung			Cu- $K_{\alpha,1}$	
$R_{\text{exp}} / \%$		24,17	17,38	3,45
$R_{\text{wp}} / \%$		29,88	17,05	8,57
$R_{\text{p}} / \%$		22,34	12,98	6,55
$GoF$		1,24	0,98	2,48

Tabelle 3.44.: Vergleich der Ortsparameter von LaNiSn mit den Literaturwerten (vgl. Tabelle 3.36) [375].

Atom (Wyckoff-Pos.)	Literatur		eigene Arbeit					
	$x/a$	$z/c$	nach Synthese $x/a$	nach Synthese $z/c$	nach Auslagerung $x/a$	nach Auslagerung $z/c$	nach Verdichtung $x/a$	nach Verdichtung $z/c$
La (4c)	0,9694	0,6839	0,977(2)	0,668(2)	0,980(1)	0,700(1)	0,980(1)	0,720(1)
Ni (4c)	0,1760	0,0743	0,144(3)	0,099(5)	0,190(3)	0,075(2)	0,225(1)	0,019(3)
Sn (4c)	0,3232	0,3993	0,330(2)	0,394(3)	0,314(1)	0,405(1)	0,306(1)	0,397(1)

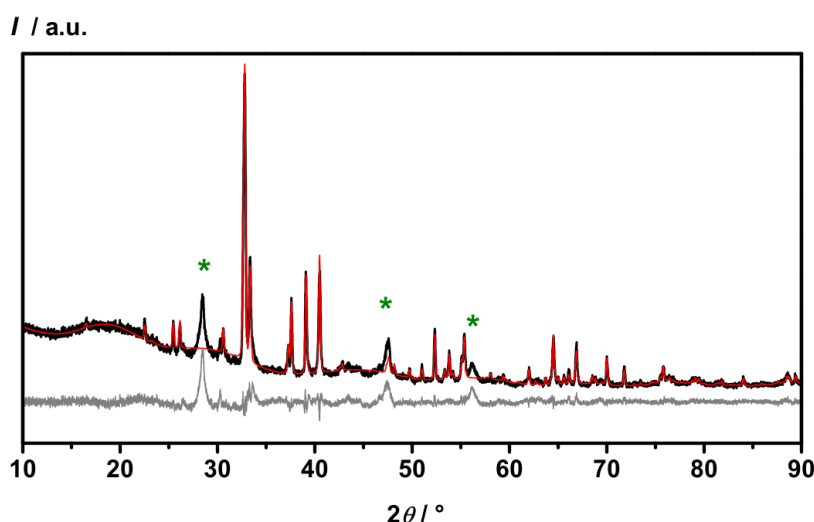


Abb. 3.95.: Pulverdiffraktogramm von CeNiSn nach Auslagerung (schwarz: beobachtet, rot: berechnet, grau: Differenz).

von der Probe nach der Temperaturbehandlung sind in den Tabellen 3.45 und 3.46 mit den Literaturdaten

verglichen. Für CeNiSn fanden sich sowohl Gitter- als auch Ortsparameter in sehr guter Übereinstimmung mit der Literatur.

Tabelle 3.45.: Vergleich der kristallographischen Parameter von CeNiSn mit den Literaturwerten (vgl. Tabelle 3.35) [376].

	Literatur	eigene Arbeit nach Auslagerung
$a / \text{\AA}$	7,523(3)	7,547(1)
$b / \text{\AA}$	4,592(2)	4,602(1)
$c / \text{\AA}$	7,561(5)	7,627(1)
Strahlung		Cu- $K_{\alpha,1}$
$R_{\text{exp}} / \%$		4,48
$R_{\text{wp}} / \%$		9,13
$R_{\text{p}} / \%$		5,85
$GoF$		2,04

Tabelle 3.46.: Vergleich der Ortsparameter von CeNiSn mit den Literaturwerten (vgl. Tabelle 3.36) [376].

	Literatur		eigene Arbeit nach Auslagerung	
Atom (Wyckoff-Pos.)	$z/a$	$z/c$	$z/a$	$z/c$
Ce (4c)	0,0115	0,1922	0,017(1)	0,199(1)
Ni (4c)	0,8139	0,6097	0,804(2)	0,575(2)
Sn (4c)	0,1959	0,5691	0,190(1)	0,589(1)

Die beiden Proben von LaNiSi und CeNiSi, die mit dem LaPtSi-Typ kristallisieren, wurden hinsichtlich ihrer Kristallstruktur und Zusammensetzung untersucht. Ausgehend von den Literaturwerten der Verbindungen wurden die erhaltenen Diffraktogramme mit der Rietveld-Methode angepasst. Dazu wurden die Gitterparameter und die Ortsparameter  $z/c$  der Ni- und Si-Atome verfeinert. Die Diffraktogramme von LaNiSi sind in Abbildung 3.96 dargestellt. Die oben gezeigte Kurve verdeutlicht, dass bei der Reaktion im Lichtbogenofen bereits die Zielphase als Hauptphase gebildet wurde. Weiterhin beobachtet man eine Reihe von Reflexen, die keiner Phase zugeordnet werden konnten. Die Auslagerung führte neben der Verbesserung des Reflex-zu-Rauschen-Verhältnisses auch zu einer signifikanten Reduktion der Anteile der Verunreinigungen. Lediglich ein geringer Anteil der nicht identifizierbaren Phase verblieb, der auch durch die Verdichtung nicht entfernt werden konnte. Die verfeinerten Parameter, die in den Tabellen 3.47 und 3.47 mit den Literaturwerten verglichen sind, stimmen mit diesen gut überein.

Die Diffraktogramme der Verbindung CeNiSi sind in Abbildung 3.97 dargestellt. Auch bei CeNiSi führte die Synthese im Lichtbogenofen nicht quantitativ zur Zielphase. Mehrere Fremdreﬂexe wurden gefunden, konnten aber nicht zugeordnet werden. Die Auslagerung im Rohrofen verbesserte die Kristallinität der Probe signifikant und die Zielphase wurde nahezu quantitativ erhalten. Eine Verunreinigung verblieb auch

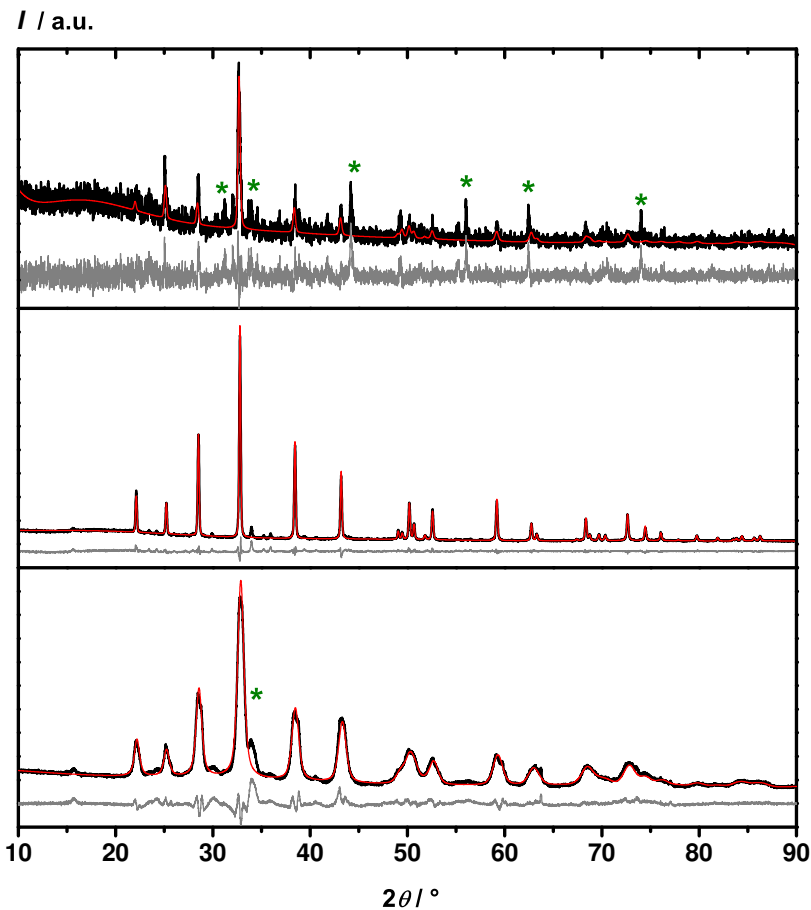


Abb. 3.96.: Pulverdiffraktogramme von LaNiSi (schwarz: beobachtet, rot: berechnet, grau: Differenz); oben: nach Synthese im Lichtbogenofen; Mitte: nach Auslagerung; unten: nach Verdichtung.

Tabelle 3.47.: Vergleich der kristallographischen Parameter von LaNiSi mit den Literaturwerten (vgl. Tabelle 3.37) [367].

	Literatur	eigene Arbeit		
		nach Synthese	nach Auslagerung	nach Verdichtung
$a / \text{\AA}$	4,181(1)	4,174(2)	4,183(1)	4,175(1)
$c / \text{\AA}$	14,069(1)	14,066(6)	14,101(1)	14,111(2)
Strahlung			Cu- $K_{\alpha,1}$	
$R_{\text{exp}} / \%$		21,79	5,08	2,72
$R_{\text{wp}} / \%$		25,28	8,11	7,72
$R_{\text{p}} / \%$		18,82	5,93	5,41
$GoF$		1,16	1,60	2,84

nach der Verdichtung in der Probe. Die experimentell ermittelten Parameter werden in Tabelle 3.49 und 3.50 mit den Literaturdaten verglichen.

Tabelle 3.48.: Vergleich der Ortsparameter von LaNiSi mit den Literaturwerten (vgl. Tabelle 3.38) [367].

Atom (Wyckoff-Pos.)	Literatur	eigene Arbeit		
		nach Synthese	nach Auslagerung	nach Verdichtung
			$z/c$	
Ni (4a)	0,585	0,553(3)	0,583(1)	0,578(1)
Si (4a)	0,419	0,400(4)	0,409(1)	0,402(1)

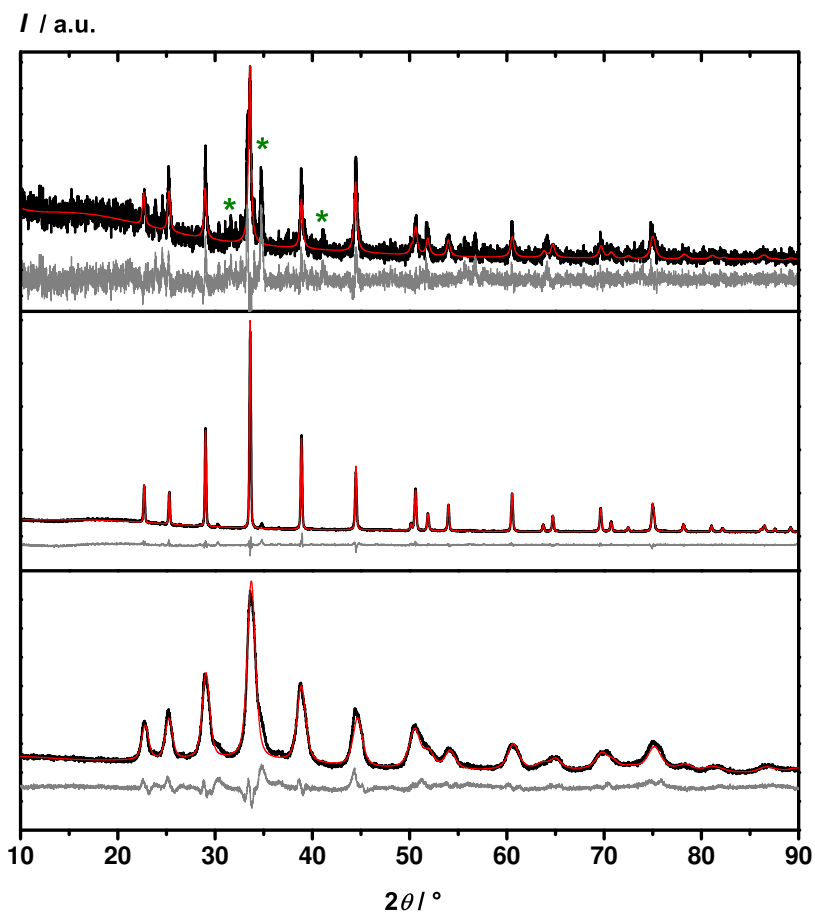


Abb. 3.97.: Pulverdiffraktogramme von CeNiSi (schwarz: beobachtet, rot: berechnet, grau: Differenz); oben: nach Synthese im Lichtbogenofen; Mitte: nach Auslagerung; unten: nach Verdichtung.

Tabelle 3.49.: Vergleich der kristallographischen Parameter von CeNiSi mit den Literaturwerten (vgl. Tabelle 3.37) [377].

	Literatur	eigene Arbeit		
		nach Synthese	nach Auslagerung	nach Verdichtung
$a$ / Å	4,0709(1)	4,064(1)	4,069(1)	4,056(1)
$c$ / Å	14,0758(3)	14,028(1)	14,059(1)	14,103(2)
Strahlung			Cu- $K_{\alpha,1}$	
$R_{\text{exp}}$ / %		19,03	4,05	2,48
$R_{\text{wp}}$ / %		22,07	6,08	5,80
$R_{\text{p}}$ / %		16,52	4,77	4,27
$GoF$		1,16	1,50	2,34

Tabelle 3.50.: Vergleich der Ortsparameter von CeNiSi mit den Literaturwerten (vgl. Tabelle 3.38) [377].

Atom (Wyckoff-Pos.)	Literatur	eigene Arbeit		
		nach Synthese	nach Auslagerung	nach Verdichtung
			$z/c$	
Ni (4a)	0,5862(3)	0,566(2)	0,585(1)	0,574(1)
Si (4a)	0,4178(4)	0,408(4)	0,417(2)	0,402(1)

### 3.3.4 Thermoelektrische Eigenschaften

Nach der Verdichtung wurden an alle Probenkörpern der vorgestellten 1-1-1-Verbindungen die elektrischen Leitfähigkeiten, die Seebeck-Koeffizienten und die Wärmeleitfähigkeiten bestimmt. Die Bestimmung von  $\alpha$  und  $\sigma$  erfolgte simultan. In 50 K-Schritten wurden bis 700 °C je drei Messungen durchgeführt. Die Heizrate betrug 10 K/min und die Gradientenheizung wurde auf 50 K eingestellt. Die Ergebnisse aller Messungen werden im Folgenden dargestellt.

Die gemessenen Werte der vier Verbindungen, die mit dem ZrBeSi-Typ kristallisieren, finden sich in Abbildung 3.98. Die unterschiedliche Elektronenanzahl der Seltenerdmetalle sollte einen starken Einfluss auf die Eigenschaften haben. Jedoch lässt sich anhand der Resultate eher ein Zusammenhang zwischen den Absolutwerten des Seebeck-Koeffizienten und dem enthaltenen Tetrel-Element ableiten. Die beiden Verbindungen CeCuSn und LaCuSn weisen über den gesamten Temperaturbereich relativ konstante, niedrige Seebeck-Koeffizienten auf.  $\alpha$  von LaCuSn beträgt im Mittel 2,3  $\mu\text{V/K}$  und ist positiv, während  $\alpha$  von CeCuSn im Mittel -3,3  $\mu\text{V/K}$  beträgt und negativ ist. Der Übergang von p- zur n-Typ-Leitung hängt mit dem durch Ce zusätzlich eingebrachten Elektron zusammen. Die beiden Si-haltigen Verbindungen weisen hingegen mit  $T$  anwachsende, im betrachteten Bereich negative Seebeck-Koeffizienten auf, die bei 670 °C maximal werden. Wieder unterscheiden sich die Werte beider Phasen nur geringfügig voneinander, wobei  $\alpha(670\text{ °C}) = -21,8\text{ } \mu\text{V/K}$  von CeCuSi kleiner als  $\alpha(670\text{ °C}) = -24,7\text{ } \mu\text{V/K}$  von LaCuSi ist. Da die Seebeck-Koeffizienten

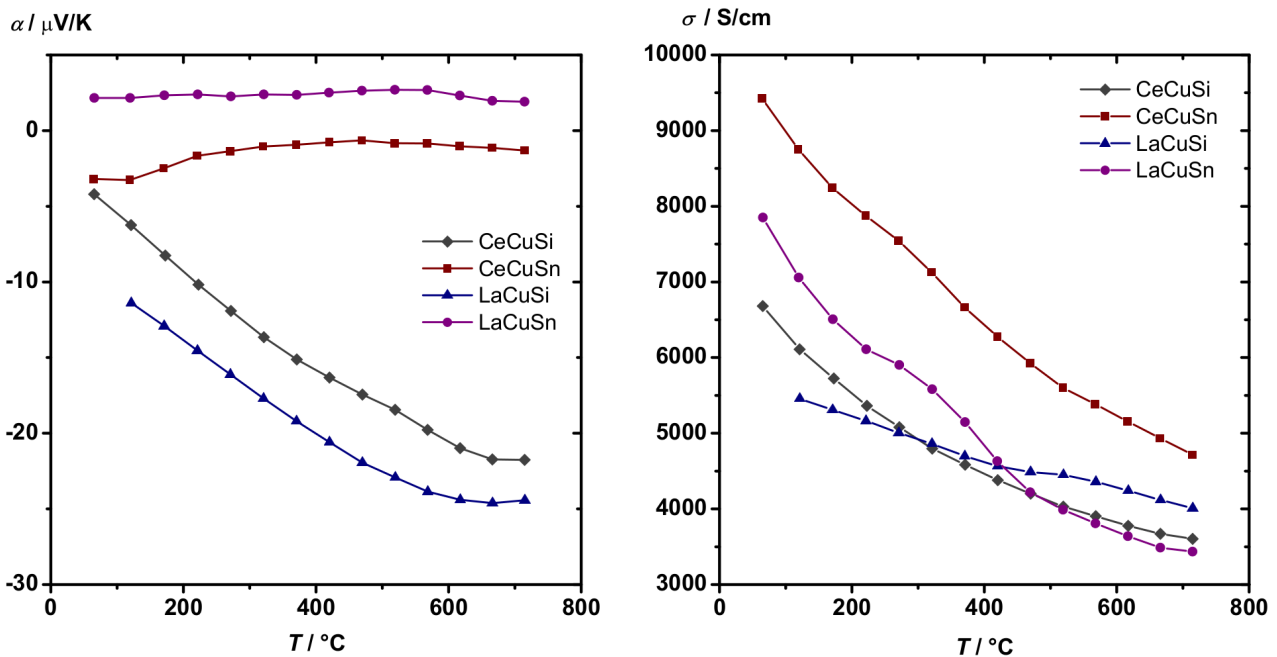


Abb. 3.98.: Thermoelektrische Charakterisierung von CeCuSi, CeCuSn, LaCuSi und LaCuSn (1); links: Seebeck-Koeffizienten; rechts: elektrische Leitfähigkeiten.

reziprok und die elektrischen Leitfähigkeiten proportional von der Ladungsträgerkonzentration abhängen, sollten sich die beschriebenen Beobachtungen auch in den Kurven von  $\sigma$  widerspiegeln. Dass CeCuSn die höchsten Werte aufweist, konnte somit erwartet werden.  $\sigma$  halbiert sich im betrachteten Temperaturbereich von 9426 auf 4716 S/cm. Auch die übrigen Verbindungen zeigen metallisches Verhalten. Die elektrische Leitfähigkeit von LaCuSn ist eher mit den Si-haltigen Vertretern vergleichbar als mit CeCuSn.  $\sigma$  von LaCuSn

sinkt um 56 % von 7849 auf 3435  $\text{S}/\text{cm}$ , während bei  $\text{LaCuSi}$   $\sigma$  um 26 % von 5456 auf 4008  $\text{S}/\text{cm}$  und bei  $\text{CeCuSi}$   $\sigma$  um 41 % von 6108 auf 3603  $\text{S}/\text{cm}$  sinkt.

Die Ergebnisse der Messungen an mit dem  $\text{TiNiSi}$ -Typ kristallisierenden Verbindungen  $\text{CeNiSn}$  und  $\text{LaNiSn}$  sind in Abbildung 3.99 dargestellt. Die Seebeck-Koeffizienten sind im betrachteten Bereich für

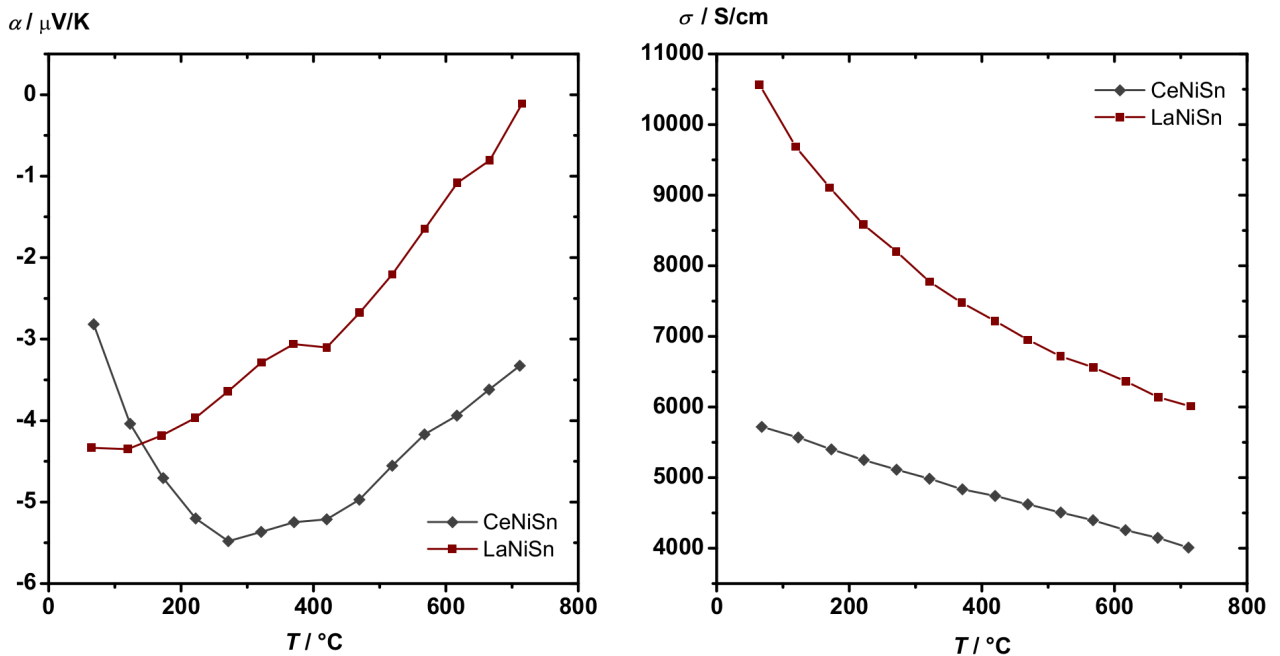


Abb. 3.99.: Thermoelektrische Charakterisierung von  $\text{CeNiSn}$  und  $\text{LaNiSn}$  (1); links: Seebeck-Koeffizienten; rechts: elektrische Leitfähigkeiten.

beide Phasen negativ und ähnlich gering wie die von  $\text{CeCuSn}$  und  $\text{LaCuSn}$ .  $\alpha$  von  $\text{LaNiSn}$  verringert sich mit steigender Temperatur von  $-4,3$  auf  $-0,1 \mu\text{V}/\text{K}$ . Für  $\text{CeNiSn}$  durchlaufen die Seebeck-Koeffizienten ein Minimum von  $\alpha(270^{\circ}\text{C}) = -5,5 \mu\text{V}/\text{K}$ . Trotz vergleichbarer Werte von  $\alpha$  sind die elektrischen Leitfähigkeiten von  $\text{LaNiSi}$  über den gesamten Bereich fast doppelt so groß wie die von  $\text{CeNiSi}$ . Die Leitfähigkeit verringert sich mit steigendem  $T$  von  $10566$  auf  $6011 \text{ S}/\text{cm}$ . Auch  $\text{CeNiSi}$  zeigt metallisches Verhalten,  $\sigma$  fällt von  $5720$  auf  $4010 \text{ S}/\text{cm}$  fällt.

Die gemessenen Eigenschaften der beiden Verbindungen  $\text{CeNiSi}$  und  $\text{LaNiSi}$ , die mit dem  $\text{LaPtSi}$ -Typ kristallisieren, sind in Abbildung 3.100 dargestellt. Die Seebeck-Koeffizienten der Verbindung  $\text{LaNiSi}$  steigen von  $-2 \mu\text{V}/\text{K}$  auf  $2 \mu\text{V}/\text{K}$ . Der n-/p-Übergang liegt bei  $400^{\circ}\text{C}$ . Die absoluten Seebeck-Koeffizienten von  $\text{CeNiSi}$  sinken von  $12,4 \mu\text{V}/\text{K}$  auf  $3,5 \mu\text{V}/\text{K}$ . In Übereinstimmung mit den Seebeck-Koeffizienten ist die elektrische Leitfähigkeit der Probe von  $\text{LaNiSi}$  deutlich höher und sinkt von  $8533 \text{ S}/\text{cm}$  auf  $5134 \text{ S}/\text{cm}$ . Es handelt sich um ein Metall oder Halbmetall. Die Leitfähigkeit ist vergleichbar mit den bisher vorgestellten Stanniden. Die Kurve von  $\text{CeNiSi}$  legt nahe, dass die Verbindung ein Halbleiter ist. Die Leitfähigkeit ist nahezu konstant bis  $520^{\circ}\text{C}$ .  $\sigma$  liegt im Bereich von  $3213 \text{ S}/\text{cm}$  und steigt auf  $4050 \text{ S}/\text{cm}$  an.

Die Dichten der Proben (Kapitel 2.3.6) wurden bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.51 zusammengefasst. Die relative Verdichtung wurde aus dem Quotienten der pyknometrischen und der kristallographischen Dichten berechnet. Drei Ergebnisse lagen aufgrund von Abweichungen oberhalb 100 % und wurden gerundet (die Werte sind markiert). Bei der Verbindung  $\text{LaCuSn}$  war die Abweichung signifikant,

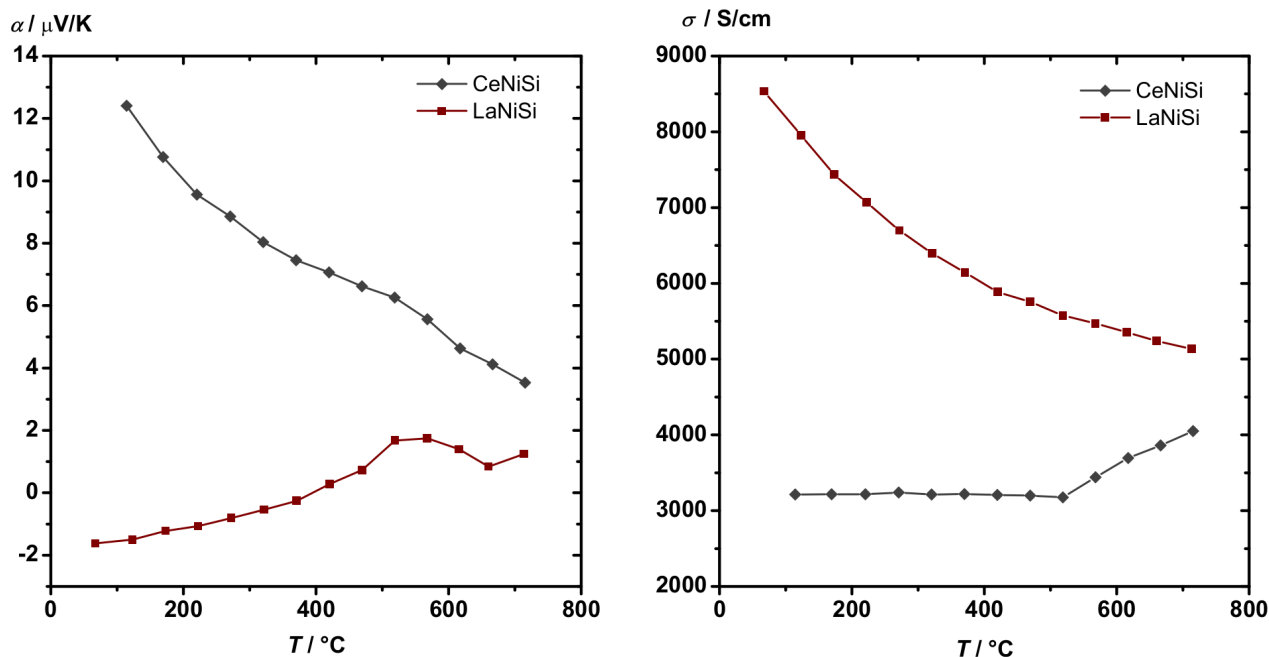


Abb. 3.100.: Thermoelektrische Charakterisierung von CeNiSi und LaNiSi (1); links: Seebeck-Koeffizienten; rechts: elektrische Leitfähigkeiten.

weshalb zur Berechnung der Verdichtung die geometrische Dichte eingesetzt wurde. Die Verdichtung aller Proben betrug stets 96 % oder höher.

Tabelle 3.51.: Dichten und relative Verdichtung der Verbindungen  $ATMTt$  ( $A = \text{La, Ce}$ ;  $TM = \text{Ni, Cu}$ ;  $Tt = \text{Si, Sn}$ ). (\* auf 100 % gesetzt)

Verbindung	$\rho_{\text{cryst.}}$	$\rho_{\text{pyc.}}$	$\rho_{\text{geo.}}$	$\frac{\rho_{\text{pyc.}}}{\rho_{\text{cryst.}}}$
		$\text{g/cm}^3$		%
CeCuSi	6,206	6,179	5,921	99,6
CeCuSn	7,419	7,555	7,063	100*
CeNiSi	6,488	6,497	6,029	100*
CeNiSn	8,074	7,808	7,213	96,7
LaCuSi	5,968	5,933	5,567	99,4
LaCuSn	7,196	7,521*	6,968	96,8
LaNiSi	6,123	6,118	5,889	99,9
LaNiSn	7,818	7,652	7,380	97,9

Die thermischen Diffusivitäten und spezifischen Wärmekapazitäten wurden simultan bestimmt. Die Ergebnisse von  $a$  sind in Abbildung 3.101 dargestellt. Die Messungen der spezifischen Wärmekapazitäten wurden mit der Referenz Pyroceram durchgeführt. Die bestimmten Werte von  $c_P$  sind in guter Übereinstimmung mit denen, die mit dem Dulong-Petit'schen Gesetz berechnet wurden (Tabelle 3.52). Die thermischen Diffusivitäten  $a$  wurden bis 700  $^{\circ}\text{C}$  in 50 K-Schritten bestimmt. Die Verbindungen mit hohen Werten von  $\sigma$  sollten auch hohe thermische Diffusivitäten zeigen. CeCuSn, LaNiSn und LaNiSi weisen die



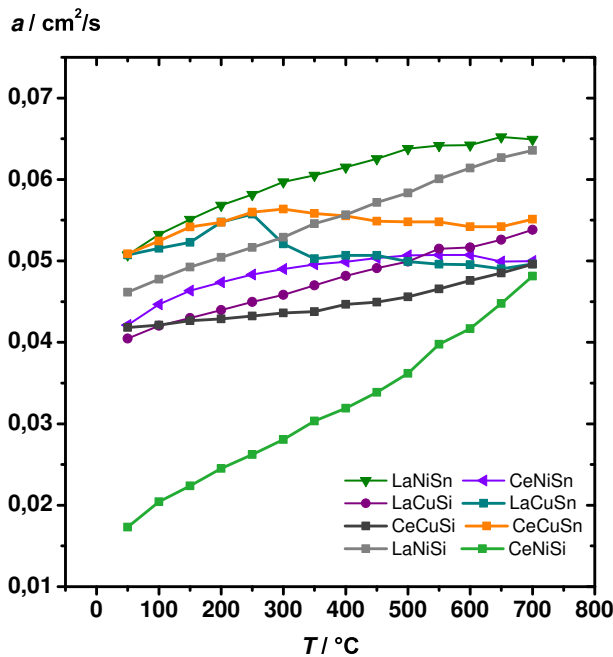


Abb. 3.101.: Thermische Diffusivitäten der Verbindungen des Typs  $ATMTt$  ( $A = \text{La, Ce}$ ;  $TM = \text{Ni, Cu}$ ;  $Tt = \text{Si, Sn}$ ).

Tabelle 3.52.: Spezifische Wärmekapazitäten von  $ATMTt$  ( $A = \text{La, Ce}$ ;  $TM = \text{Ni, Cu}$ ;  $Tt = \text{Si, Sn}$ ) nach dem Dulong-Petit'schen Gesetz (berechnet) und mit dem Gerät LFA 1000 (gemessen).

Verbindung	$c_P(\text{berechnet})$	$c_P(\text{exp.}) /$
	$\text{J/gK}$	
CeCuSi	0,3229	0,31
CeCuSn	0,2321	0,22
CeNiSi	0,3298	0,33
CeNiSn	0,2357	0,29
LaCuSi	0,3232	0,35
LaCuSn	0,2323	0,26
LaNiSi	0,3301	0,34
LaNiSn	0,2358	0,23

höchsten elektrischen Leitfähigkeiten im betrachteten Temperaturbereich auf. Auch die thermischen Diffusivitäten dieser drei Vertreter, die in unterschiedlichen Strukturtypen kristallisieren, sind die höchsten. Während die elektrischen Leitfähigkeiten mit der Temperatur abnehmen, nehmen die thermischen Diffusivitäten bedingt durch die Gitterschwingungen, zu. CeNiSi hat sowohl niedrige elektrische Leitfähigkeiten als auch thermische Diffusivitäten, die mit  $T$  zunehmen und somit dem Wiedemann-Franz'schen Gesetz folgen. Die thermischen Diffusivitäten werden also durch den elektronischen Anteil dominiert.

Die Wärmeleitfähigkeiten wurden für alle Phasen bestimmt. Aus den thermoelektrischen Eigenschaften wurden die Gütewerte  $zT$  der Proben ermittelt. Im Folgenden werden zunächst die Ergebnisse der Phasen, die mit dem ZrBeSi-Typ kristallisieren, vorgestellt (Abbildung 3.102). Die Wärmeleitfähigkeiten der beiden Silicide werden mit  $T$  größer.  $\kappa$  von LaCuSi steigt von 8  $\text{W/mK}$  bei 120 °C auf 10,3  $\text{W/mK}$  bei 715 °C. Im gleichen Temperaturbereich steigt die Wärmeleitfähigkeit der Probe CeCuSi von 8,4  $\text{W/mK}$  auf 9,9  $\text{W/mK}$ . Bei sinkender elektrischer Leitfähigkeit wird demnach eine steigende Wärmeleitfähigkeit beobachtet. Kein konstanter Verlauf wird für die beiden Stannide beobachtet. Die Kurve von CeCuSn hat bei 320 °C ein Maximum von 9,9  $\text{W/mK}$  und sinkt danach leicht. Die Wärmeleitfähigkeiten von LaCuSn verändern sich unstetig. Bei 270 °C brechen sie ein, was auf eine Phasenänderung hindeutet, in Übereinstimmung mit der röntgenographischen Untersuchung.  $\kappa$  fällt um 1  $\text{W/mK}$  bei 270 °C und sinkt dann weiter bis auf 8,6  $\text{W/mK}$ . Ab 320 °C folgen die Wärmeleitfähigkeiten den elektrischen Leitfähigkeiten und nehmen mit  $T$  ab, folgen in diesem Bereich also dem Wiedemann-Franz'schen Gesetzes. CeCuSn weist sowohl die höchsten elektrischen Leitfähigkeiten als auch die höchsten Wärmeleitfähigkeiten dieser Verbindungen bis 520 °C auf. Da die elektrischen Leitfähigkeiten und Wärmeleitfähigkeiten sich mit der Temperatur vergleichbar ändern, folgen die  $zT$ -Werte den Seebeck-Koeffizienten. Beide Stannide haben Gütewerte von Null.  $zT$  von

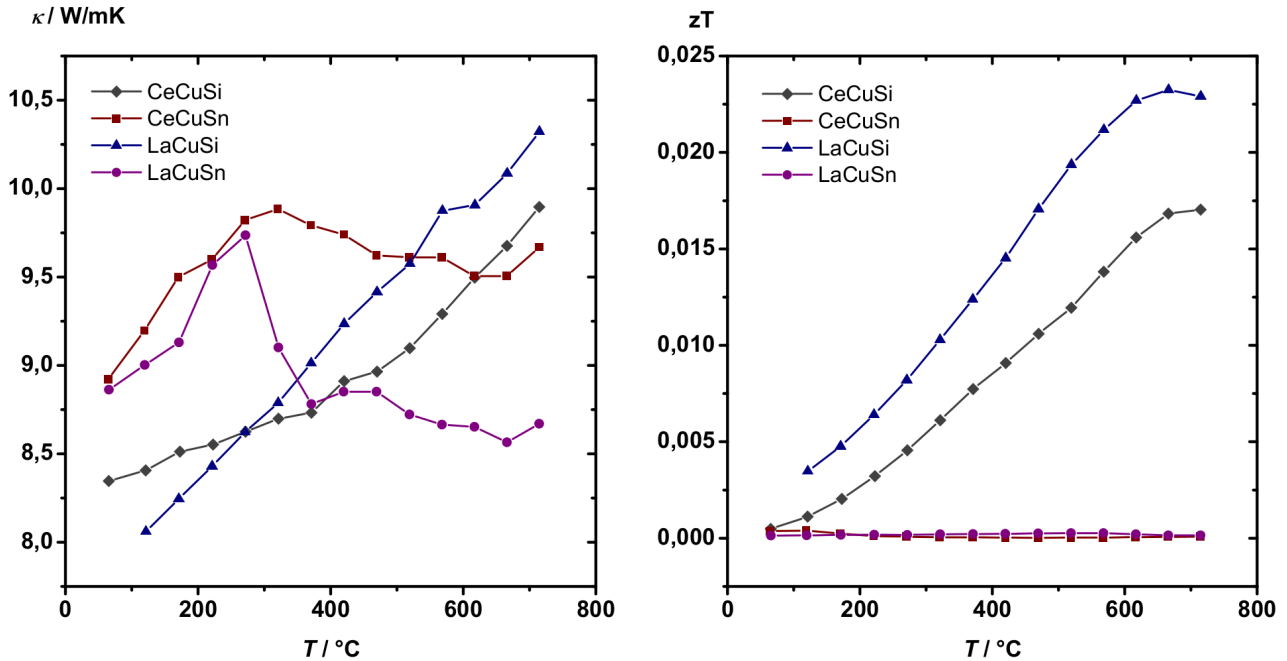


Abb. 3.102.: Thermoelektrische Charakterisierung von CeCuSi, CeCuSn, LaCuSi und LaCuSn (2); links: Wärmeleitfähigkeiten; rechts: Gütewerte.

CeCuSi steigt von 0 auf 0,017, der Gütewert von LaCuSi auf 0,023. Die Kurve von LaCuSi durchläuft ein Maximum bei 670  $^{\circ}\text{C}$ .

Die Wärmeleitfähigkeiten von CeNiSn und LaNiSn nehmen mit der Temperatur zu (Abbildung 3.103).  $\kappa$  von CeNiSn steigt von 7,8  $\text{W/mK}$  auf 9,2  $\text{W/mK}$ . LaNiSn weist höhere Absolutwerte auf, die von 9  $\text{W/mK}$  auf

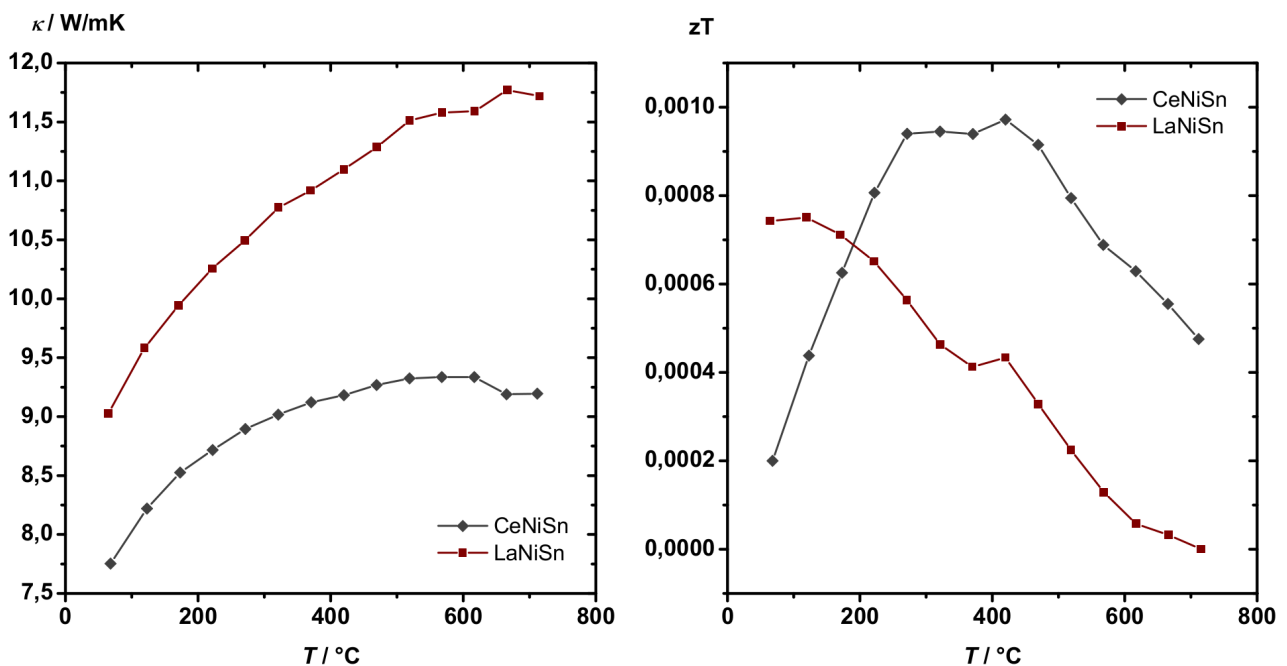


Abb. 3.103.: Thermoelektrische Charakterisierung von CeNiSn und LaNiSn (2); links: Wärmeleitfähigkeiten; rechts: Gütewerte.

11,7  $\text{W/mK}$  steigen. Auch die elektrischen Leitfähigkeiten von  $\text{LaNiSn}$  sind höher als die von  $\text{CeNiSn}$ , fallen aber mit  $T$ . Die Wärmeleitfähigkeiten beider Phasen ordnen sich gut in die untersuchte Reihe ein. Wegen der geringen Seebeck-Koeffizienten ergeben sich jedoch geringe Gütewerte.

Im Folgenden werden noch die Ergebnisse der Messungen an den beiden Phasen  $\text{CeNiSi}$  und  $\text{LaNiSi}$  vorgestellt. Die Wärmeleitfähigkeiten und Gütewerte sind in Abbildung 3.104 zusammengefasst. Die nied-

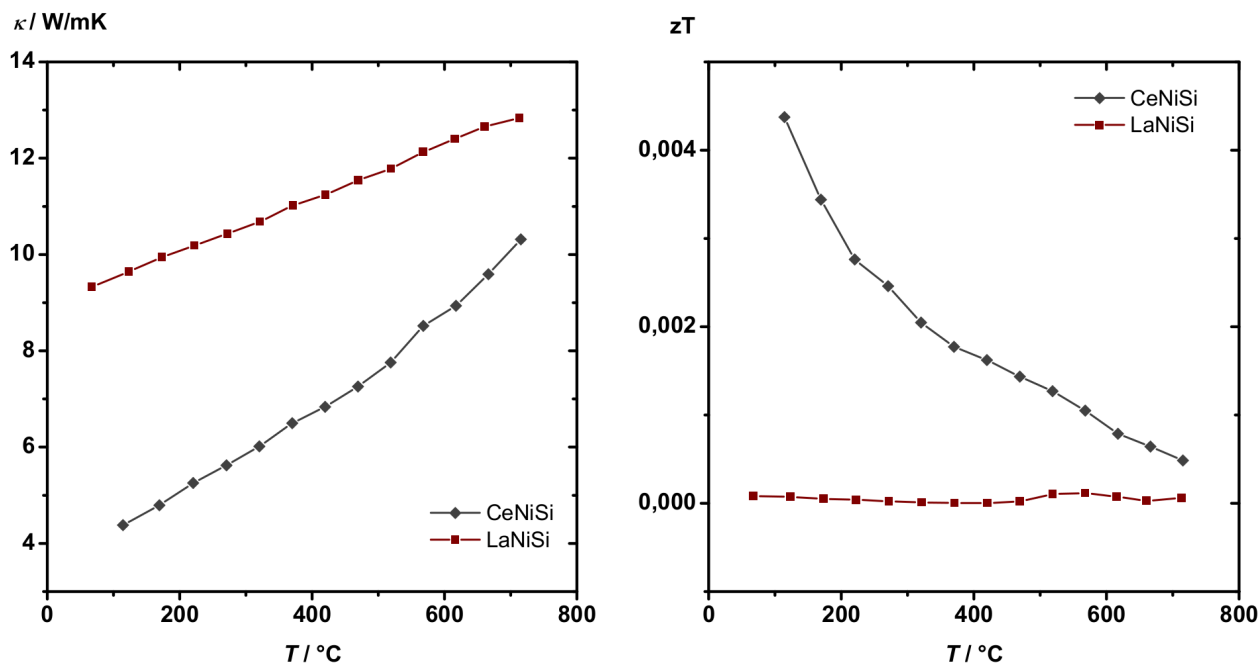


Abb. 3.104.: Thermoelektrische Charakterisierung von  $\text{CeNiSi}$  und  $\text{LaNiSi}$  (2); links: Wärmeleitfähigkeiten; rechts: Gütewerte.

rigen thermischen Diffusivitäten von  $\text{CeNiSi}$  resultieren in niedrigen Wärmeleitfähigkeiten.  $\kappa$  steigt von 3,7  $\text{W/mK}$  auf 10,3  $\text{W/mK}$ . Da auch die elektrischen Leitfähigkeiten mit  $T$  zunehmen, gilt für die Phase das Wiedemann-Franz'sche Gesetz. Die Unstetigkeit der Kurve von  $\sigma$  von  $\text{CeNiSi}$  tritt bei  $\kappa$  nicht auf. Stattdessen ist eine Nichtlinearität zu erkennen.  $\text{LaNiSi}$  weist sowohl die höheren elektrischen Leitfähigkeiten als auch die höheren Wärmeleitfähigkeiten auf.  $\kappa$  steigt mit  $T$  von 9,3  $\text{W/mK}$  auf 12,8  $\text{W/mK}$ . Der Gütewert von  $\text{LaNiSi}$  ist im gesamten Bereich 0, und der von  $\text{CeNiSi}$  sinkt von 0,004 auf 0.

### 3.3.5 Diskussion

Die Untersuchungen von Phasen mit der Zusammensetzung 1:1:1 wurden für acht Verbindungen durchgeführt. Sie kristallisieren mit drei Strukturtypen. Vier Silicide und vier Stannide wurden im Lichtbogenofen synthetisiert und röntgenographisch untersucht. Die Diffraktogramme wiesen meist noch Reflexe auf, die nicht den Zielphasen zugeordnet werden konnten. Die Proben wurden anschließend drei Tage ausgelagert und erneut mit Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Die Silicide konnten nahezu phasenrein erhalten werden. Die Pulver wurden dann mit der feldaktivierten Sintertechnik zu zylindrischen Formkörpern gepresst, die im Reflexionsmodus röntgenographisch charakterisiert wurden. Die beiden Verbindungen  $\text{CeCuSn}$  und  $\text{LaCuSn}$  wurden in der Literatur mit unterschiedlichen Strukturtypen beschrieben. Nach der Synthese lagen beide Phasen im  $\text{ZrBeSi}$ -Typ vor, wandelten sich aber durch die Auslagerung und Verdichtung in eine andere Phase um. Die Diffraktogramme konnten nicht auf Basis der erwarteten Strukturmodelle

im LiGaGe-Typ angepasst werden. Die Parameter der Synthese und Verdichtung müssen angepasst werden, um phasenreine Produkte zu erhalten.

Die thermoelektrischen Eigenschaften der Proben wurden untersucht. Die Phasen CeCuSi und LaCuSi, die mit dem ZrBeSi-Typ kristallisieren, haben mit der Temperatur zunehmende negative Seebeck-Koeffizienten. Es sind somit beides n-Typ-Leiter. LaCuSi hat den höchsten negativen Seebeck-Koeffizienten aller Verbindungen, die in diesem Kapitel vorgestellt werden ( $\alpha(715\text{ °C}) = -24,6\text{ }\mu\text{V/K}$ ). Die Werte von  $\alpha$  von CeCuSn und LaCuSn sind nahezu Null. Auch die beiden Stannide CeNiSn und LaNiSn (TiNiSi-Typ) sowie CeNiSi und LaNiSi (LaPtSi-Typ) haben vergleichbare, geringe Seebeck-Koeffizienten. Der höchste, positive Wert wurde für die Phase CeNiSi bei niedrigen Temperaturen bestimmt ( $\alpha(110\text{ °C}) = 12,4\text{ }\mu\text{V/K}$ ). Bei der Bestimmung von  $\sigma$  wurde bei CeNiSi eine Unstetigkeiten beobachtet. Die Probe hat die niedrigsten elektrischen Leitfähigkeiten der hier diskutierten Vertreter ( $\sigma(519\text{ °C}) = 3176\text{ }\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). Die höchste elektrische Leitfähigkeit wurde für die Phase LaNiSn gemessen ( $\sigma(65\text{ °}) = 10656\text{ }\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ).

Die bestimmten Wärmeleitfähigkeiten der Verbindungen korrelieren mit den elektrischen Leitfähigkeiten, weshalb die Anwendbarkeit des Wiedemann-Franz'schen Gesetzes angenommen wurde. Die höchsten Wärmeleitfähigkeiten wurde für LaNiSi bestimmt ( $\kappa(713\text{ °C}) = 12,8\text{ W/mK}$ ).  $\kappa$  nimmt im Allgemeinen mit  $T$  zu, die beiden Phasen LaCuSn und CeCuSn stellen jedoch eine Ausnahme dar. Für die Werte von  $\kappa$  werden bei Temperaturen von 280 bis 320 °C Maxima beobachtet. Die Ursache könnten Phasenumwandlung sein. Trotz der niedrigeren spezifischen Wärmekapazitäten und vergleichbaren elektrischen Leitfähigkeiten erwiesen sich die Wärmeleitfähigkeiten der Stannide als vergleichbar zu den Werten der Silicide (vergleiche LaNiSi und LaNiSn). Die Güterwerte der Verbindungen sind, sortiert nach Kristallstrukturtypen, in Abbildung 3.105 dargestellt. Die  $zT$ -Werte der Phasen, die mit dem ZrBeSi-Typ kristallisieren, variieren

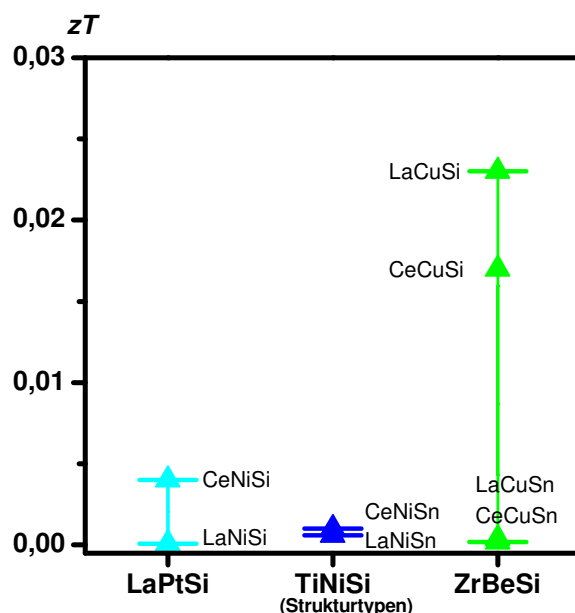


Abb. 3.105.: Vergleich der maximalen Güterwerte der Proben ATMTt.

stark. Die Stannide zeigten Güterwerte von null, vergleichbar zu den beiden Phasen, die mit dem TiNiSi-Typ kristallisieren. Die Bestimmung, in welcher Phase die Proben von CeCuSn und LaCuSn nach den

---

thermoelektrischen Messungen vorlagen, stehen aus. Die Silicide haben höhere Gütewerte. LaCuSi hat den höchsten Gütewert der hier diskutierten Phasen ( $zT(670\text{ °C}) = 0,023$ ).

### 3.4 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$ und davon abgeleitete Verbindungen

#### 3.4.1 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$

##### 3.4.1.1 Stand der Literatur - Kristallstrukturtyp

Die Phase  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$  wurde in 1967 erstmals erfolgreich synthetisiert und die Struktur am Einkristall bestimmt [291]. Sie kristallisiert mit der trigonalen Raumgruppe  $P\bar{3}2/m1$  (Nr. 164) (vergleiche  $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$  [378–381]) und stellt einen Strukturtyp dar, der vom Aristotyp  $\text{AlB}_2$ -Typ ableitet werden kann. Der Raumgruppentyp  $P\bar{3}m1$  ist eine translationengleiche Untergruppe von  $P6/m2/m2/m$ . Der Symmetrieabbau hat den Index 2. Die Kristallklasse  $6/mmm$  reduziert sich auf  $\bar{3}m$ . Aus der sechszähligen Drehachse in  $c$ -Richtung wird eine dreizählige Drehinversionsachse, die zweizähligen Drehachse in Richtung  $[1\bar{1}0]$  und senkrecht dazu die Spiegelebene entfallen. Die Lagesymmetrie der Wyckoff-Position  $1a$  reduziert sich von  $6/mmm$  auf  $\bar{3}m$ .,  $2d$  von  $\bar{6}m2$  auf  $3m$ .. Zusätzlich wird der Ortsparameter  $z/c$  der Lage  $2d$  frei ( $1/3\ 2/3\ z$ ).

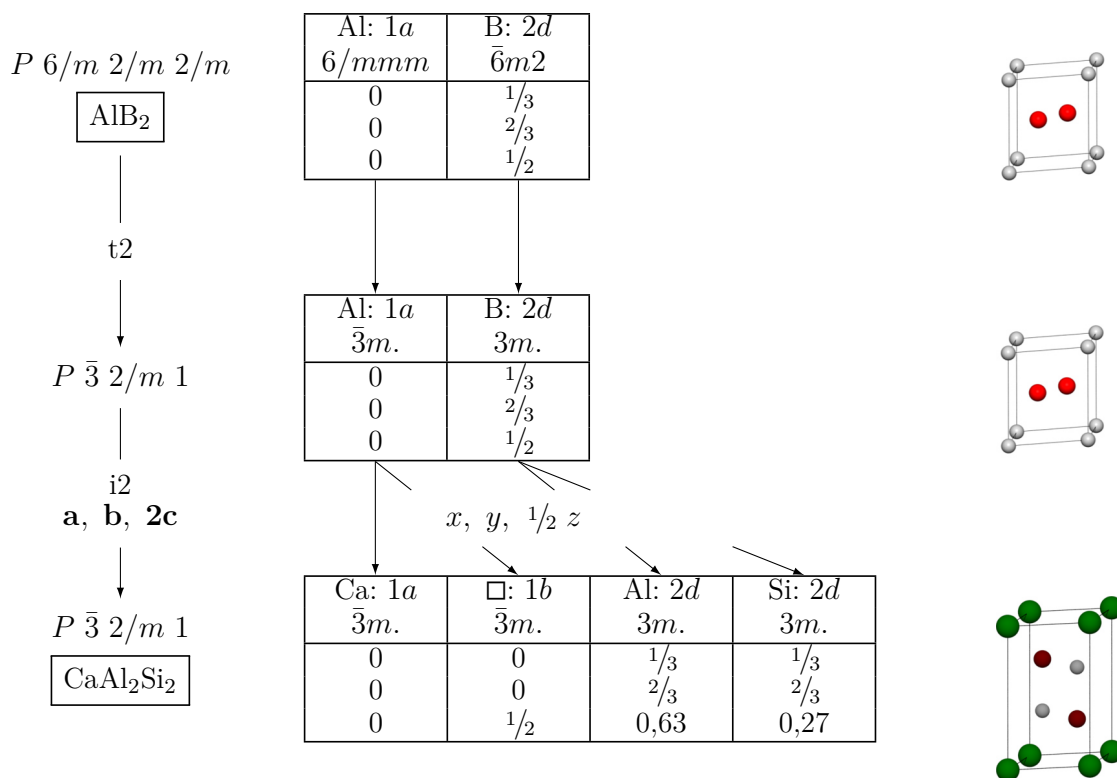


Abb. 3.106.: Bärnighausen-Symmetriebaum mit Atomlagenentwicklung von  $\text{AlB}_2$  zu  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$ .

Eine weitere Symmetriereduzierung ist notwendig, um die Kristallstruktur von  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$  zu beschreiben. Die Transformation vom Index 2 zu einer isomorphen Untergruppe (gleicher Raumgruppentyp) führt zu einer Aufspaltung der Punktlagen.  $1a$  spaltet in  $1a$  und  $1b$  auf. Die Ca-Atome besetzen die Lagen  $1a$  (0 0 0), während  $1b$  (0 0  $1/2$ ) vakant bleibt.  $2d$  spaltet in zwei Lagen auf. Die Al-Atome besetzen ( $1/3\ 2/3\ 0,63$ ) und die Si-Atome ( $1/3\ 2/3\ 0,27$ ).

Abbildung 3.107 zeigt die erweiterte Elementarzelle der Verbindung, deren Ecken mit den Erdalkalimetallatomen besetzt sind. Die Si- und Al-Atome bilden zusammen in der  $ab$ -Ebene eine gewellte Doppelschicht

aus hexagonalen Sechsringen in Sesselkonfiguration. Die Si- und Al-Atome alternieren. Die Abstände zwischen den Schichten liegen deutlich über den üblichen Bindungsabständen. Betrachtet man die Struktur entlang  $c$ , wird die Verwandtschaft zum  $\text{AlB}_2$ -Strukturtyp deutlich. Eine andere Darstellung der Elementar-

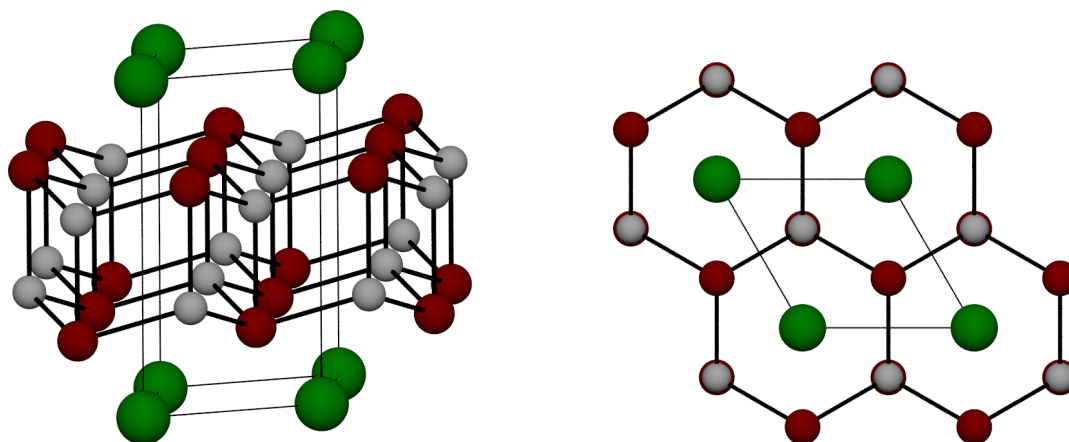


Abb. 3.107.: Kristallstruktur von  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$  (grün: Ca, rot: Si, grau: Al); links: Blickrichtung entlang der  $a$ -Achse; rechts: Blickrichtung entlang der  $c$ -Achse.

zelle ist in Abbildung 3.108 gezeigt. Die Erweiterung auf drei Zellen verdeutlicht die Symmetrie der Punkt-lage  $1a$  (0 0 0), die auf einer dreizähligen Drehinversionsachse liegt. Tabellen 3.53 und 3.53 fassen alle

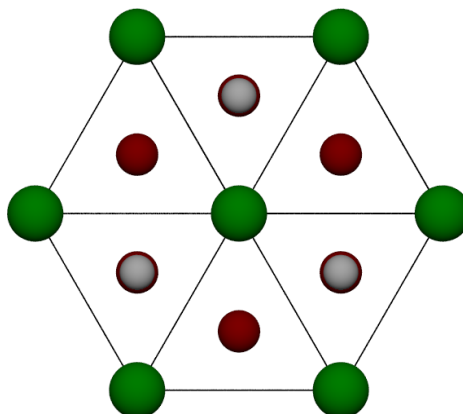


Abb. 3.108.: Erweiterte Elementarzelle von  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$  (grün: Ca, rot: Si, grau: Al); Blickrichtung entlang  $c$ -Achse.

wesentlichen Daten zur Kristallstruktur zusammen.

Die Abstände zwischen den Si- und den Al-Atomen betragen in der  $ab$ -Ebene  $2,489 \text{ \AA}$ , in Richtung  $c$   $2,572 \text{ \AA}$ . Die Abstände zwischen den zweidimensional ausgedehnten  $[\text{Al}_2\text{Si}_2]$ -Polyanionen sind größer als  $4,5 \text{ \AA}$ . Die Oktaederlücken sind mit Ca- und die Hälfte der Tetraederlücken mit Al-Atomen besetzt, wenn man als Packungsteilchen die Si-Atome ansieht. Die Koordinationspolyeder sind in Abbildung 3.109 dargestellt. Die Tetraeder um die Al-Atome sind in Richtung  $c$  durch den vergrößerten Abstand zum Si-Atom leicht verzerrt. Innerhalb der Doppelschicht sind die Tetraeder entlang der  $ab$ -Ebene eckenverknüpft. Die um  $180^\circ$  gedrehten Tetraeder sind hingegen in  $c$ -Richtung kantenverknüpft. Im Abstand von  $2,489 \text{ \AA}$  befinden sich um die Si-Atome in der Ebene drei Al-Atome als nächste Nachbarn sowie ein weiteres Al-Atom in einem um 3 % größerem Abstand von  $2,572 \text{ \AA}$ . Die nächste Koordinationssphäre wird von drei Ca-Atomen im Abstand von  $3,067 \text{ \AA}$  gebildet, woraus sich die Koordinationszahl 7 ( $\text{KZ} = 3+3+1$ ) ergibt. Die Betrachtung

Tabelle 3.53.: Kristallographische Parameter von  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$  [291].

Verbindung	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2$
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$P\bar{3}m1$ (Nr. 164)
$Z$	1
$a / \text{\AA}$	4,13(1)
$c / \text{\AA}$	7,15(2)
$c/a$	1,73
$V / \text{\AA}^3$	105,5(6)
$\rho_{\text{cryst.}} / \text{g/cm}^3$	2,363

Tabelle 3.54.: Ortsparameter von  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$  [291].

Atom	Wyckoff-Pos.	Lagesym.	$x/a$	$y/b$	$z/c$
Ca	$1a$	$\bar{3}m.$	0	0	0
Al	$2d$	$3m.$	$1/3$	$2/3$	0,63
Si	$2d$	$3m.$	$1/3$	$2/3$	0,27

liefert ein einfach überdachtes Oktaeder um die Si-Atome, das innerhalb der Doppelschichten kanten- und zwischen ihnen flächenverknüpft ist. Die Si-Atome bilden wiederum das Oktaeder um die Ca-Atome, das in den Schichten kantenverknüpft ist und die  $\bar{3}$ -Symmetrie veranschaulicht.

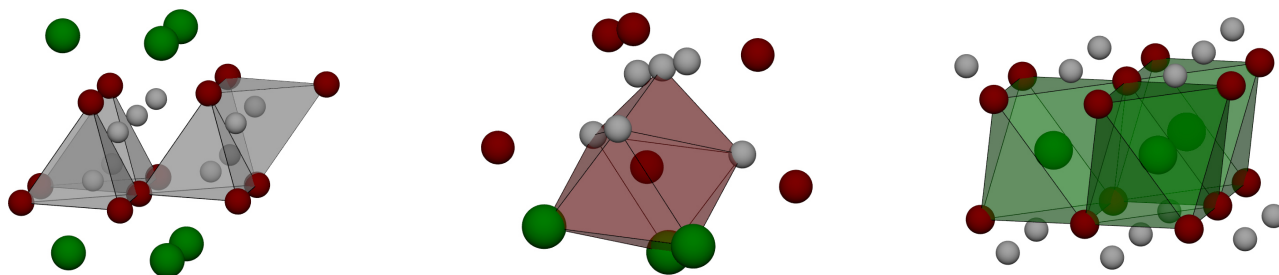


Abb. 3.109.: Strukturfragmente und Polyeder von  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$  (grün: Ca, rot: Si, grau: Al); links: tetraedrische Koordination der Al-Atome; Mitte: einfach überkappte, oktaedrische Koordination der Si-Atome; rechts: oktaedrische Koordination der Ca-Atome.

#### 3.4.1.2 Synthese und Verdichtung

Proben von  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$  wurde wegen des hohen Schmelzpunktes von Silicium im Lichtbogenofen, wie in den Kapiteln 2.2.1 und 2.2.2.2 beschrieben, synthetisiert. Weiterhin wurden Versuche unternommen, Proben von  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$  sowohl im Hochtemperaturrohrföfen (vgl. Kapitel 2.2.2.1) via chemischem Transport als auch im Hochfrequenz-Induktionsofen (vgl. Kapitel 2.2.2.3) herzustellen. Beide Synthesen führten ebenfalls zur Zielverbindung, wurden aber nicht weiter verfolgt. Die homogenisierten Elementgemenge (Anhang Tabelle A.1) wurden im Lichtbogenofen bei steigender Stromstärke (8-17 A) erhitzt. Die Schmelzperlen wurden



unter Schutzgas fein zerrieben und bei 750 °C zur Homogenisierung im Rohrfen drei Tage ausgelagert. Die Ansätze und Syntheseparameter sind im Anhang, Tabelle A.2 und A.3, zu finden. Die pulverförmigen Proben wurde jeweils nach der Synthese im Lichtbogenofen und nach der Temperaturbehandlung röntgenographisch untersucht. Weiterhin wurde die Methode der Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie angewendet, um Informationen zur Stabilität, Dichte und zur thermischen Ausdehnung der Phase zu erhalten.

Die Proben wurden mit FAST, wie im Kapitel 2.2.4 beschrieben, verdichtet, um Probenkörper für die anschließende thermoelektrische Charakterisierung zu erhalten. Die Heizrate betrug 100 K/min, die Maximaltemperatur 850 °C, der angelegte Druck 50 MPa und die Haltezeit 10 min. Die Parameter der Verdichtung sind dem Anhang A.4 zu entnehmen. Die Oberfläche der Formkörper wurde für die anschließende Charakterisierung fein poliert und die Angaben finden sich im Anhang, Tabelle A.5.

### 3.4.1.3 Röntgenographische Charakterisierung

CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> wurde nach der Synthese und nach der Verdichtung jeweils röntgenographisch untersucht. Die Diffraktogramme wurden mit der Rietveld-Methode auf Basis der Literaturdaten angepasst. Die Gitter- und Ortsparameter  $z_c$  der Al- und Si-Atome wurden verfeinert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.110 dargestellt. Die Intensitäten der Reflexe konnten auf Basis des bekannten Strukturmodells angepasst wer-

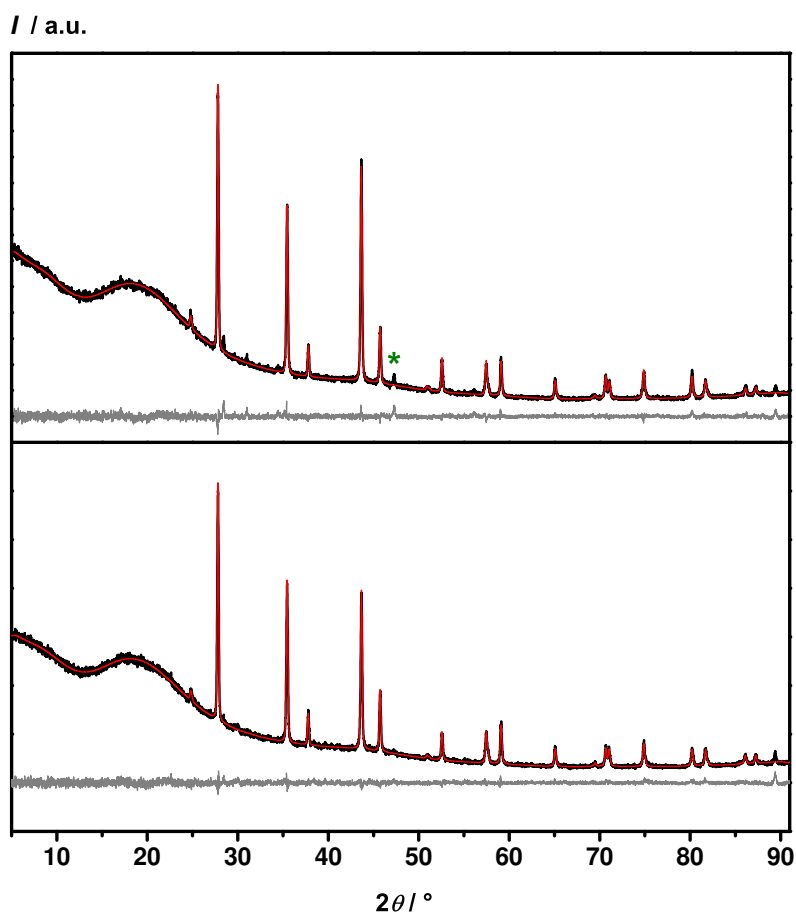


Abb. 3.110.: Pulverdiffraktogramme von CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (schwarz: beobachtet, rot: berechnet, grau: Differenz); oben: nach Synthese, unten: nach Verdichtung.

den. Ein einzelner Reflex, der keiner Phase zugeordnet werden konnte, befindet sich bei  $47,3^\circ 2\theta$ . Beide Kurven weisen einen Untergrund auf, der auf amorphe Anteile hinweist. Diese könnten durch das präparierte Trägermaterial verursacht worden sein. Die Tabellen 3.55 und 3.56 beinhalten die Ergebnisse der Rietveld-Anpassung. Die Abweichungen von den Literaturwerten sind sehr gering.

Tabelle 3.55.: Vergleich der kristallographischen Parameter von  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$  mit den Literaturwerten (vgl. Tabelle 3.53) [291].

	Literatur	eigene Arbeit	
		nach Synthese	nach Verdichtung
$a / \text{\AA}$	4,13(1)	4,141(1)	4,141(1)
$c / \text{\AA}$	7,15(2)	7,130(1)	7,133(1)
Strahlung		Cu- $K_{\alpha,1}$	
$R_{\text{exp}} / \%$		3,05	3,07
$R_{\text{wp}} / \%$		3,36	3,22
$R_{\text{p}} / \%$		2,32	2,31
$GoF$		1,10	1,05

Tabelle 3.56.: Vergleich der Ortsparameter von  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$  mit den Literaturwerten (vgl. Tabelle 3.54) [291].

Atom	Literatur $z/c$	eigene Arbeit	
		nach Synthese	nach Verdichtung
Al	0,63	0,632(1)	0,631(1)
Si	0,27	0,260(1)	0,264(1)

Mittels Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie wurde die Abhängigkeit der Dichte von der Temperatur bestimmt. Eine Übersicht über die Diffraktogramme ist in Abbildung 3.111 dargestellt. Es wurde von  $50^\circ\text{C}$  auf  $800^\circ\text{C}$  aufgeheizt und wieder auf  $200^\circ\text{C}$  abgekühlt. In 100 K-Schritten wurden Diffraktogramme aufgenommen. Es konnte keine Veränderung Änderungen des Reflexmusters mit der Temperatur festgestellt werden. Die Reflexe bewegen sich mit steigender Temperatur zu kleineren Winkeln, da die Gitterparameter größer werden. Aus den erhaltenen Daten wurden die Gitterparameter, die Dichten und die Volumina der Elementarzellen in Abhängigkeit von der Temperatur berechnet. Die Ergebnisse werden in den Abbildungen 3.112 und 3.113 dargestellt. Die Gitterparameter steigen bis  $800^\circ\text{C}$  um vier und neun Prozent an. Die Dichte nimmt im gleichen Bereich um zwei Prozent von  $\rho_0(50^\circ\text{C}) = 2,405 \text{ g/cm}^3$  auf  $\rho(800^\circ\text{C}) = 2,361 \text{ g/cm}^3$  ab.

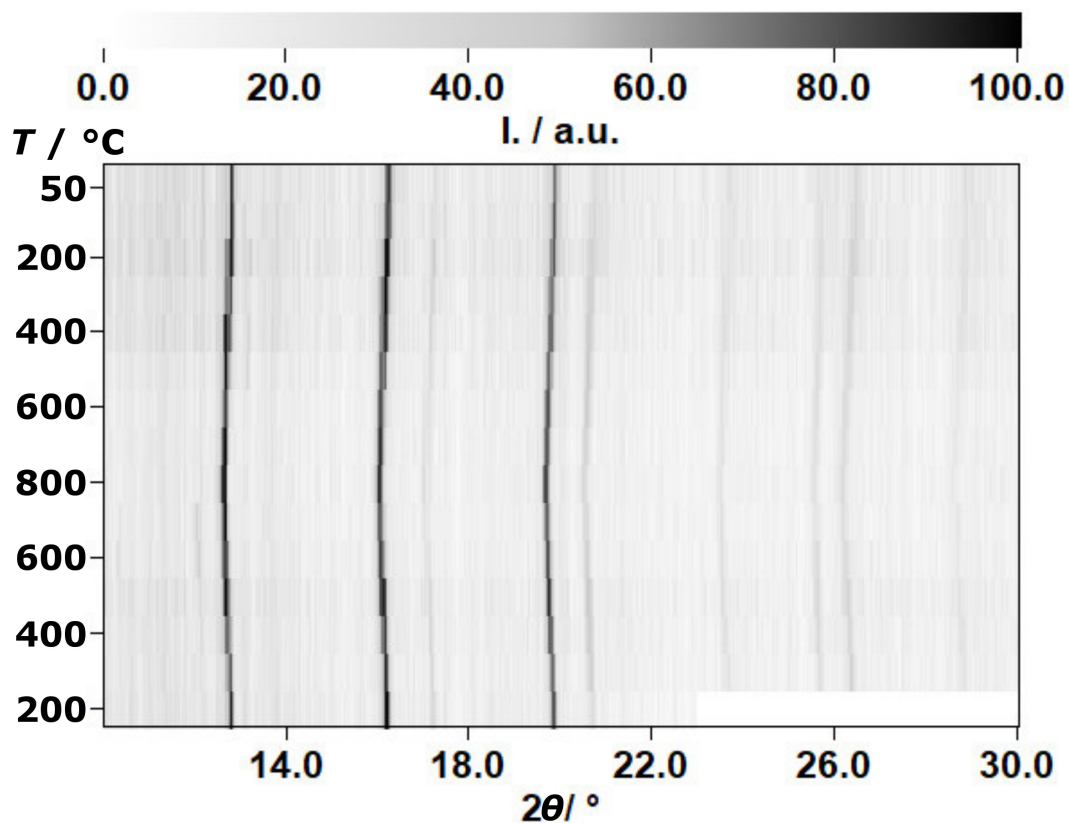


Abb. 3.111.: Hochtemperatur-pulverdiffraktometrische Messung von  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$ .

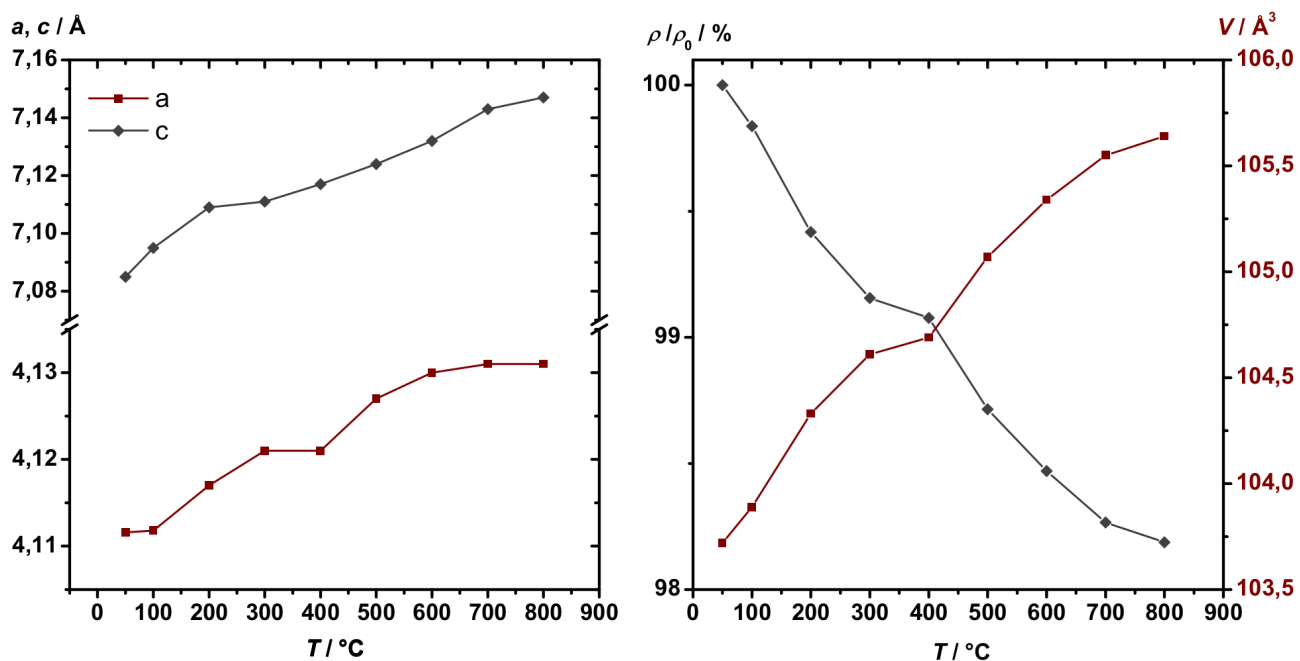


Abb. 3.112.: Temperaturabhängigkeit der Gitterparameter, des Volumens der Elementarzelle und der Dichte von  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$ ; links: Gitterparameter  $a$  und  $c$ ; rechts:  $V$  und  $\frac{\rho}{\rho_0}$  mit  $\rho_0 = 2,405 \text{ g/cm}^3$ .

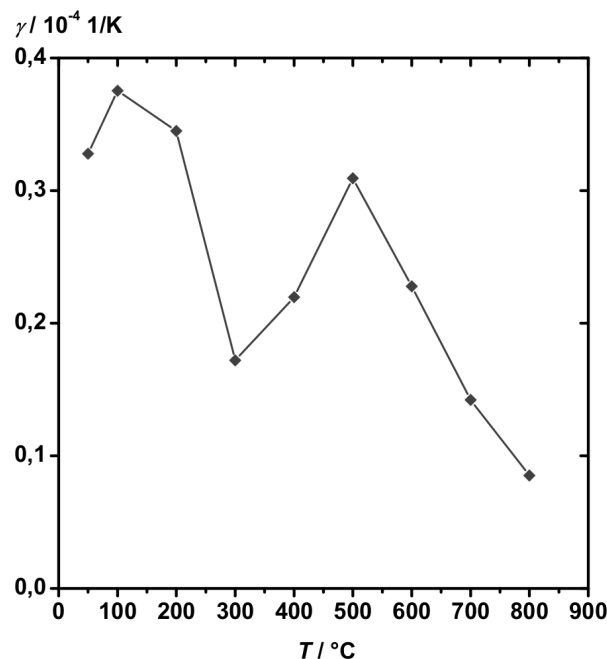


Abb. 3.113.: Volumenausdehnungskoeffizient  $\gamma$  von  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$ .

Die Volumenausdehnungskoeffizienten betragen im Mittel  $2 \times 10^{-5} \text{ 1/K}$ .

#### 3.4.1.4 Thermoelektrische Eigenschaften

Zur Ermittlung des thermoelektrischen Gütewerts von  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$  wurden simultan die elektrischen Leitfähigkeiten und die Seebeck-Koeffizienten temperaturabhängig bis 700 °C bestimmt. Ab 160 °C wurden in 50 K-Schritten jeweils drei Messungen bis 610 °C aufgezeichnet und statistisch gemittelt. Die Heizrate betrug  $10 \text{ K/min}$  und die Gradientenheizung wurde auf 50 K eingestellt. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 3.114 dargestellt. Die Seebeck-Koeffizienten von  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$  sind im betrachteten Temperaturbereich negativ und ihre Beträge nehmen mit  $T$  von  $-62,3$  bei 160 °C auf  $-49 \text{ } \mu\text{V/K}$  bei 610 °C ab. In der Literatur wurde der Seebeck-Koeffizient bei tiefen Temperaturen beschrieben, der Wert bei RT wurde mit  $-50 \text{ } \mu\text{V/K}$  angegeben [306]. Die Verbindung wurde als Halbmetall beschrieben, bei der beide Ladungsträgertypen nebeneinander vorliegen [382]. Die negativen Seebeck-Koeffizienten zeigen, dass die Elektronen dominieren. Die Betrachtung der elektrischen Leitfähigkeiten oberhalb RT zeigt hingegen, dass sie von  $1323 \text{ S/cm}$  bei 160 °C auf  $1620 \text{ S/cm}$  bei 610 °C ansteigen, die Phase sich also wie ein Halbleiter verhält.

Zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeiten wurde die Dichte des gesinterten Formkörpers geometrisch bestimmt. Da diese gering und aufgrund der Messmethode (vgl. Kapitel 2.3.6) ungenau ist, wurde zur Berechnung von  $\kappa$  die kristallographische Dichte bei Raumtemperatur verwendet. Tabelle 3.57 fasst die Ergebnisse zusammen.

Weiterhin wurden die spezifischen Wärmekapazitäten mit dynamischer Differenzkalorimetrie gemessen und die Ergebnisse mit dem nach Dulong und Petit errechneten Wert verglichen. Die thermischen Diffusivitäten wurden mit der Laserflash-Methode bestimmt. Die Ergebnisse werden in Abbildung 3.115 in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Gemessen wurden die  $c_P$ -Werte mit einer Schrittweite von 1 K bei einer Heizrate von  $10 \text{ K/min}$ . Der Wert der spezifischen Wärmekapazität  $c_P$ , der nach dem Dulong-Petit-Gesetz berechnet werden kann, beträgt  $0,8303 \text{ J/gK}$ . Über den gesamten Temperaturbereich liegen die

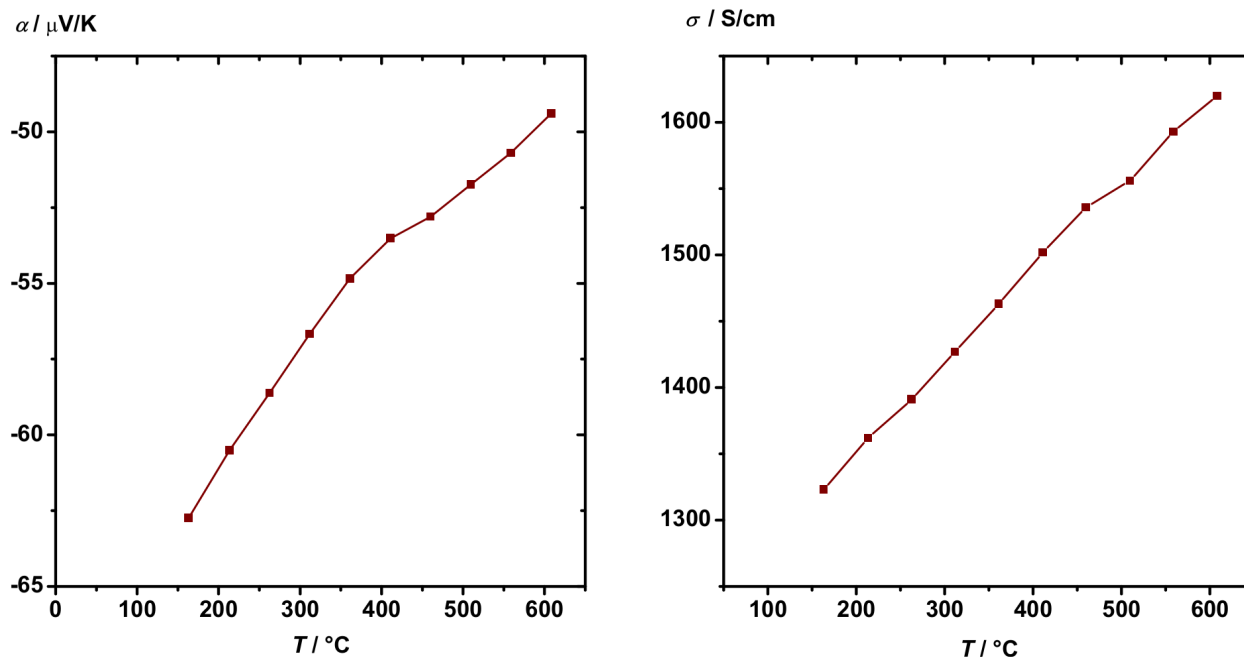


Abb. 3.114.: Thermoelektrische Charakterisierung von  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$  (1): a) Seebeck-Koeffizienten; b) elektrische Leitfähigkeiten.

Tabelle 3.57.: Dichte und relative Verdichtung von  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$ .

Verbindung	$\rho_{\text{cryst.}}$	$\rho_{\text{pyc.}}$	$\rho_{\text{geo.}}$	$\frac{\rho_{\text{pyc.}}}{\rho_{\text{cryst.}}}$
	g/cm <sup>3</sup>			%
$\text{CaAl}_2\text{Si}_2$	2,355	-	2,195	93,2

gemessenen Werte unterhalb des theoretischen bei ca. 0,75  $\text{J/gK}$ , mit einer Ausnahme. Bei 570 °C findet eine Phasenumwandlung statt. Es konnte aber keine strukturelle Veränderung (vergleiche Abbildung 3.111) festgestellt werden. Auch die Seebeck-Koeffizienten beziehungsweise die elektrischen Leitfähigkeiten zeigten keine Unstetigkeiten bei 570 °C. Die DSC-Messung wurde mehrfach wiederholt und zeigte eine gute Reproduzierbarkeit. Es wird daher angenommen, dass die Verbindung bei dieser Temperatur mit Spuren von Sauerstoff, die sich bei der DSC-Messung nicht ausschließen lassen, reagiert. Die thermischen Diffusivitäten wurden simultan bis 600 °C in 50 K-Schritten jeweils dreimal bestimmt, die Heizrate betrug 10  $\text{K/min}$  und als Referenz wurde isotroper Graphit verwendet. Die mit der Laserflash-Methode bestimmten Werte der spezifischen Wärmekapazitäten wurde verworfen, da Werte oberhalb des theoretisch erwarteten gemessen wurden, was auf die Ungeeignetheit von Graphit als Referenzmaterial zurückgeführt wurde. Zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeiten wurden deshalb die  $c_P$ -Werte, die kalorimetrisch bestimmt wurden, verwendet. Die thermischen Diffusivitäten sinken geringfügig von 0,047  $\text{cm}^2/\text{s}$  bei 100 °C auf 0,044  $\text{cm}^2/\text{s}$  bei 600 °C und durchlaufen ein Minimum von 0,042  $\text{cm}^2/\text{s}$  bei 300 °C. Sie können daher in guter Näherung als konstant betrachtet werden.

Die Wärmeleitfähigkeiten und Gütewerte sind in Abbildung 3.116 grafisch gegen die Temperatur aufgetragen. Die Wärmeleitfähigkeiten ändern sich im betrachteten Bereich nur wenig. Das Minimum von 7,5

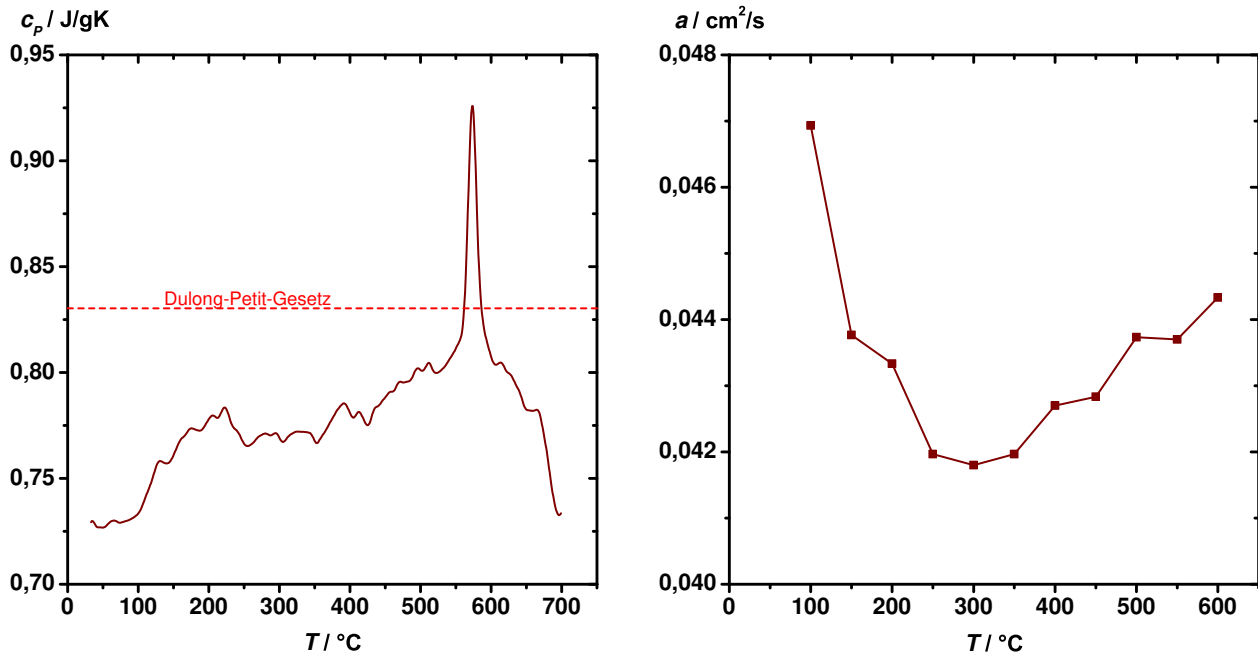


Abb. 3.115.: Ergebnisse der thermischen Analysen an  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$ : a) spezifische Wärmekapazitäten; b) thermischen Diffusivitäten.

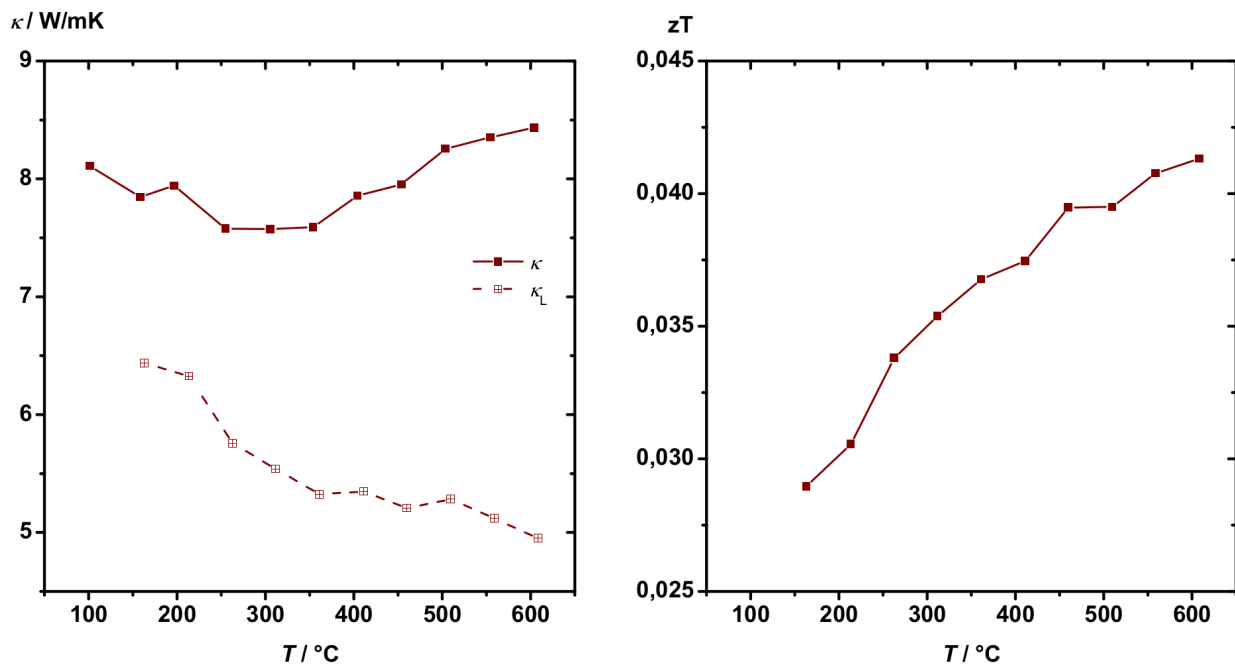


Abb. 3.116.: Thermoelektrische Charakterisierung von  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$  (2): a) Wärmeleitfähigkeiten; b) Gütewerte.

$\text{W/mK}$  wird bei 300 °C durchlaufen, danach steigt  $\kappa$  auf 8,4  $\text{W/mK}$  an, wie es für einen Halbleiter zu erwarten ist. Bei 100 °C beträgt  $\kappa$  8,1  $\text{W/mK}$ . Die Gütewerte steigen von 0,029 bei 160 °C mit der Temperatur auf 0,041 bei 610 °C um 41 % an.

### 3.4.1.5 Ladungsträgerkonzentration und berechnete thermoelektrische Eigenschaften

Da eine Vielzahl von Verbindungen der Zusammensetzung 1:2:2 im  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$ -Strukturtyp kristallisieren und die thermoelektrischen Eigenschaften dieser Substanzklasse von Interesse sind, wurde der Zusammenhang von Seebeck-Koeffizienten, elektrischen Leitfähigkeiten und der Zusammensetzung der Verbindung  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$  genauer analysiert [303–307]. Wie im Kapitel 3.2.3.5 bereits beschrieben, sind mehrere Ansätze zur Optimierung des thermoelektrischen Gütewerts denkbar.

Die thermoelektrischen Eigenschaften von  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$  wurden in Abhängigkeit von der Ladungsträgerkonzentration theoretisch berechnet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.117 grafisch dargestellt. Die

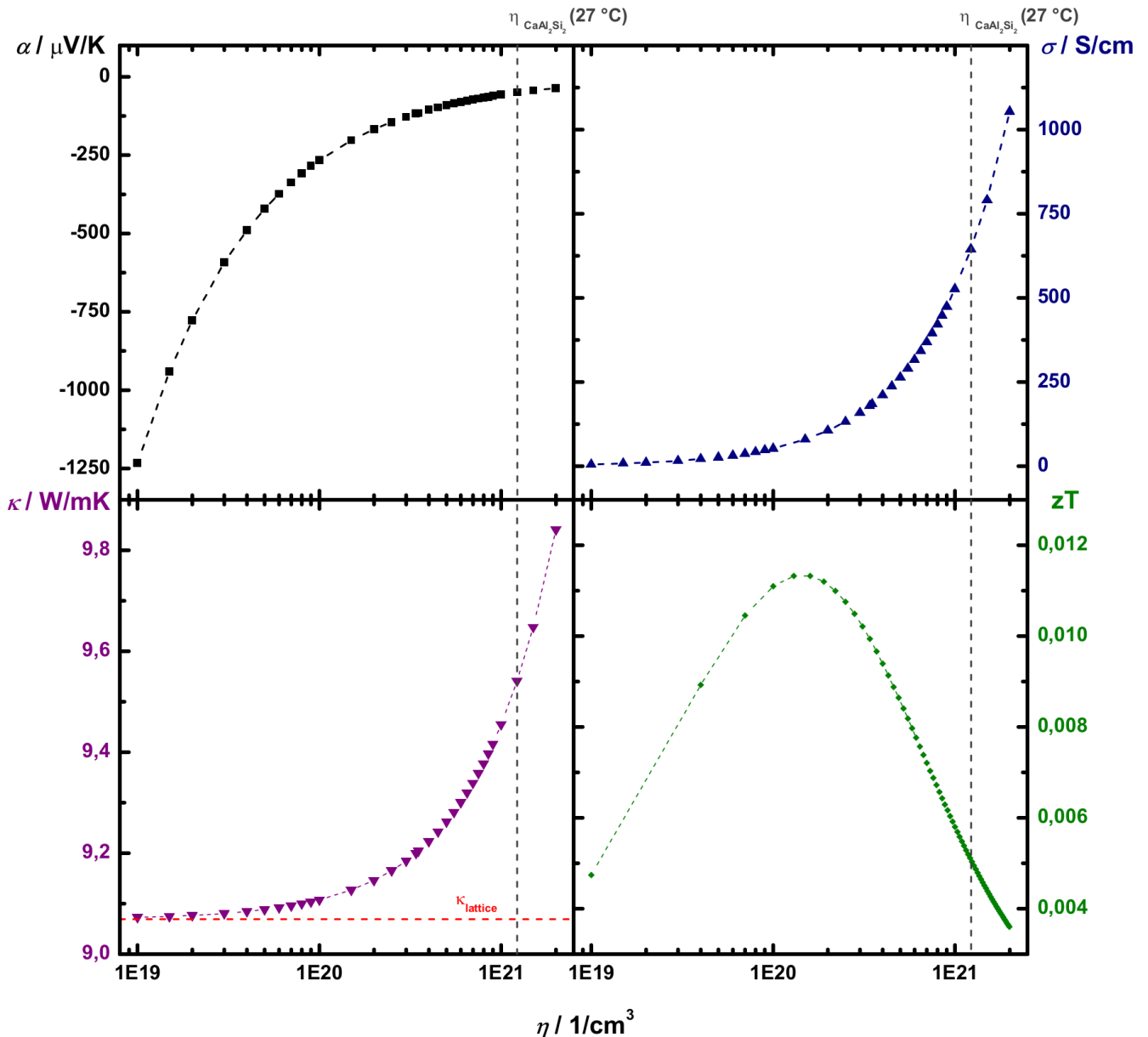


Abb. 3.117.: Berechnete thermoelektrische Eigenschaften von  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$  bei 27 °C in Abhängigkeit von der Ladungsträgerkonzentration  $\eta$ .

aussagekräftigsten Ergebnisse wurden für die Temperatur erwartet, bei der der Gütewert maximal ist. Bisher ist das Maximum von  $zT$  nicht bekannt. Die Berechnung wurde deshalb für  $T = 300$  K durchge-

führt, da für diese Temperatur die notwendigen Daten bekannt sind. Als Basis dienen die Lorenz-Zahl  $L = 2,44 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2$ , die Hall-Konstante  $A_H(27^\circ\text{C}) = 0,0051 \text{ cm}^3/\text{C}$  [303], der spezifische Widerstand  $\rho(27^\circ\text{C}) = 1,55 \times 10^{-5} \Omega\text{m}$ , der Seebeck-Koeffizient  $\alpha(27^\circ\text{C}) = -50 \mu\text{V}/\text{K}$  [306] und die im Rahmen dieser Arbeit bestimmte Wärmeleitfähigkeit  $\kappa(23^\circ\text{C}) = 9,542 \text{ W}/\text{mK}$ . Aus  $A_H$  ließ sich die Ladungsträgerkonzentration zu  $n(27^\circ\text{C}) = 1,2238 \times 10^{21} \text{ 1}/\text{cm}^3$  bestimmen. Die elektrische Leitfähigkeit ergibt sich aus dem spezifischen Widerstand zu  $\sigma(27^\circ\text{C}) = 645,2 \text{ S}/\text{cm}$ . Die Ladungsträgermobilität wurde unter Berücksichtigung von  $\sigma$  und  $n$  zu  $\mu(27^\circ\text{C}) = 3,29 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  ermittelt. Aus dem Wiedemann-Franz'schen Gesetz resultiert der Gitteranteil der Wärmeleitfähigkeit mit  $\kappa_{\text{latt.}}(27^\circ\text{C}) = 9,069 \text{ W}/\text{mK}$ .

Die Seebeck-Koeffizienten, die elektrischen Leitfähigkeiten, die Wärmeleitfähigkeiten und die thermoelektrischen Gütewerte wurden im Bereich von  $n = 1 \times 10^{19} - 2 \times 10^{21} \text{ 1}/\text{cm}^3$  berechnet. Mit abnehmendem  $n$  steigt  $\alpha$  von  $-36$  auf  $-1240 \mu\text{V}/\text{K}$  an, während gleichzeitig  $\sigma$  gegen 0 strebt. Die Wärmeleitfähigkeit wird durch die Ladungsträgerkonzentration nur geringfügig beeinflusst, da der berechnete Wert für das Gitter bereits  $9,069 \text{ W}/\text{mK}$  beträgt. Dieser ungewöhnliche Befund für  $\kappa_{\text{latt.}}$  ist in guter Übereinstimmung mit der Literatur [306]. Da  $\alpha$  quadratisch in den Gütewert eingeht, beobachtet man eine Steigerung des  $zT$ -Wertes von  $0,005$  bei  $n = 1,2238 \times 10^{21} \text{ 1}/\text{cm}^3$  auf  $0,012$  bei  $n = 1,5 \times 10^{20} \text{ 1}/\text{cm}^3$ . Bei höheren Temperaturen sinkt  $\kappa_{\text{latt.}}$  deutlich. In diesem Bereich könnten die Gütewerte durch Dotierung optimiert werden.

Zur theoretischen Belegung der Ergebnisse wurde die Bandstruktur von  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$  bestimmt und in Abbildung 3.118 dargestellt. Die Zustandsdichte am Fermi-Niveau ist ungleich Null und es liegt eine

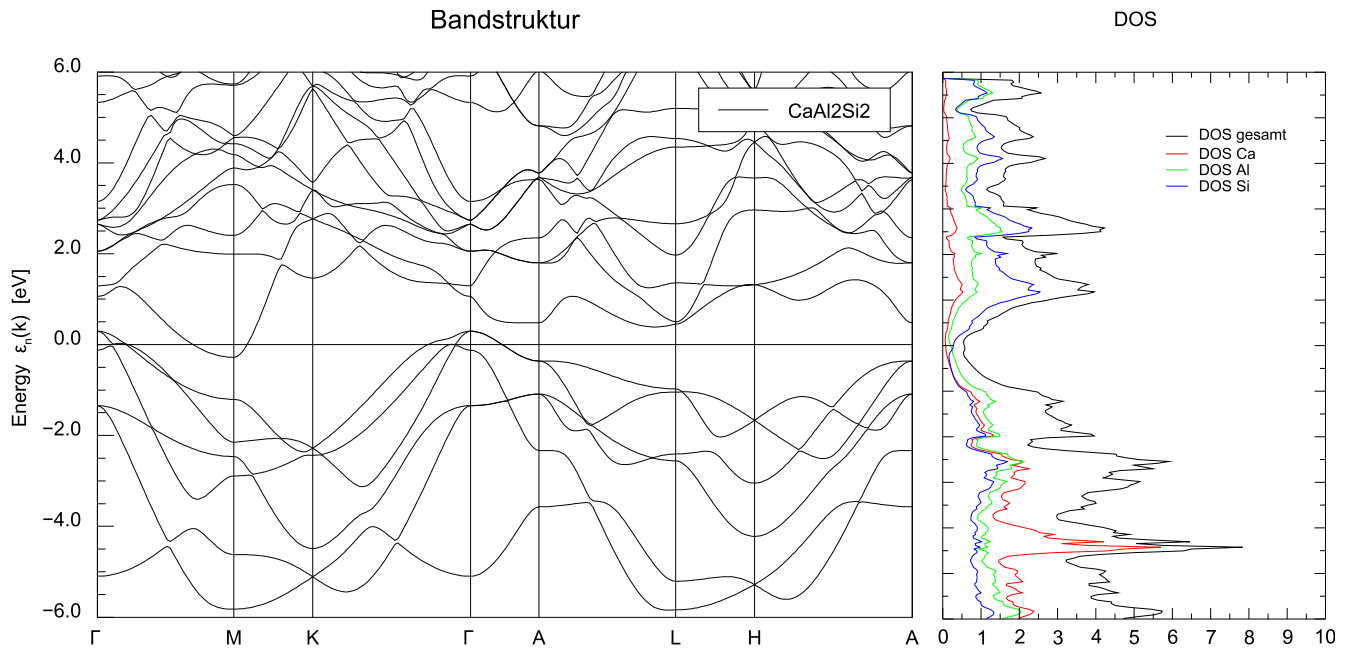


Abb. 3.118.: Bandstruktur und Zustandsdichten der Verbindung  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$ .

Pseudo-Bandlücke vor, da das höchst besetzte und das niedrigste unbesetzte Band das Fermi-Niveau nicht am selben Punkt im reziproken Raums schneiden. Es wird also metallisches Verhalten erwartet. Weiterhin wurden die Zustandsdichten der Elemente dargestellt, wobei sie um das Fermi-Niveau vergleichbar sind. Für eine spätere Optimierung der thermoelektrischen Eigenschaften sind neben der Kenntnis des Ladungstransportmechanismus auch die Zustandsdichten entscheidend für die Dotierungsstrategie. Jedes Element weist am Fermi-Niveau Bänder auf, weshalb die Dotierung auf jeder Lage einen Einfluss auf die Ladungsträgerkonzentration und somit direkt auf die thermoelektrischen Eigenschaften haben sollte.



---

### 3.4.2 Substitution im System $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Al}_{2-y}\text{TM}_y\text{Si}_2$ ( $\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}$ ; $\text{TM} = \text{Mn}, \text{Zn}$ )

---

#### 3.4.2.1 Dotierungsstrategie

---

Versuche zur Optimierung der thermoelektrischen Eigenschaften sollten durch Substitution von Al durchgeführt werden, um die Bandstruktur so zu verändern, wie in Kapitel 3.4.1.5 beschrieben. Außerdem konnte die Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit durch Einführung von Phononen-Streuzentren auf der Ca-Position erprobt werden. Abbildung 3.119 fasst die geplante Versuchsreihe, die im Folgenden beschrieben wird, und die erwarteten Effekte grafisch zusammen. Die Dotierung erfolgte mit den Übergangsmetallen Mangan und

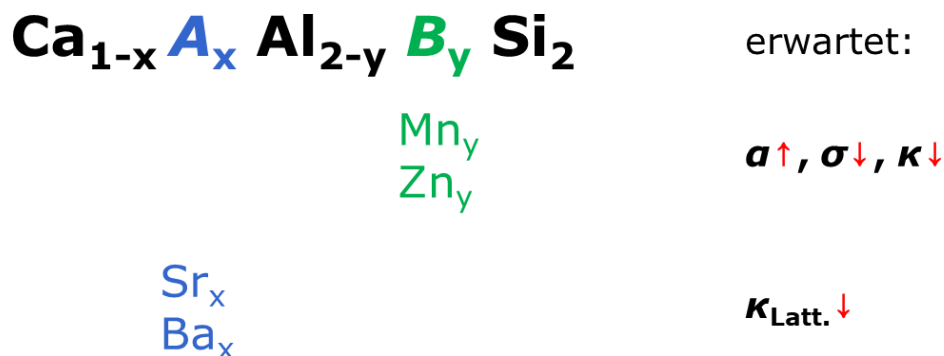


Abb. 3.119.: Erwartete Effekte der Substitution von Ca und Al in  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$ .

Zink auf der Al-Position und sollte zu einer Senkung der Ladungsträgerkonzentration führen. Ca wurde mit Sr oder Ba substituiert, da die schwereren Homologe effektive Streuzentren für die Phononenschwingungen darstellen und somit  $\kappa_{\text{latt.}}$  verringert werden könnte. Die Anteile beliefen sich in allen Fällen auf fünf oder zehn Prozent. Die erwarteten Effekte auf die thermoelektrischen Eigenschaften wurden bereits in Kap. 3.2.3.5 beschrieben und wurden anhand der Versuchsreihe untersucht.

---

#### 3.4.2.2 Synthese und Verdichtung

---

Dargestellt wurden die Proben im Lichtbogenofen, wie in Kapitel 2.2.2.2 beschrieben, und anschließend wurde im Widerstandsrohrfurnas ausgelagert. Die homogenisierten Elementgemenge (Anhang Tabelle A.1) wurden im Lichtbogenofen bei steigender Stromstärke (8-17 A) erhitzt. Die Präparation ist in Kapitel 2.2.1 beschrieben, die Synthesebedingungen sind im Anhang Tabelle A.3) und die Einwaagen im Anhang, Tabelle A.2 aufgeführt. Bei den Synthesen von Zn-dotierten Verbindungen wurde beobachtet, dass metallisches Zink aufgrund seines niedrigen Schmelzpunktes während der Wärmezufuhr in geringen Mengen verdampfte. Anschließend wurden die Pulver mit einer Direktsinterpresse DSP 510 (Firma Dr. Fritsch Sondermaschinen, am DLR, Köln) verdichtet. Die Maximaltemperaturen betrugen jeweils 900 °C, die Heizraten 100 K/min und die Haltezeiten 5 min. Zum Einsatz kamen Graphitmatrizen (12,7 cm Innendurchmesser), der Sinterdruck wurde auf maximal 50 MPa geregelt. Die Parameter der Verdichtung sind im Anhang Tabelle A.4 beschrieben. Die Maße, Massen und Dichten der Proben nach der Politur finden sich im Anhang, Tabelle A.5.

---

#### 3.4.2.3 Röntgenographische Charakterisierung

---

Die Verbindungen wurden röntgenographisch untersucht und die erhaltenen Diffraktogramme mit der Rietveld-Methode angepasst. Die Radienunterschiede zwischen Atomen der Dotierungselemente und Ca

bzw. Al führten zu veränderten Gitterparametern und Atomlagen  $z/c$ . Die Gitterparameter  $a$  und  $c$  sowie  $z/c$  der Al- und Si-Atome wurden verfeinert. Die Proben wurden auch auf Verunreinigungen untersucht. Für die Substitution mit den schwereren Homologen von Calcium wurden die Gitterparameter verglichen, um gemäß der Vegard'sche Regel Rückschlüsse auf den Einbau von Substituenten ziehen zu können. Die Zusammensetzung einer Probe wurde zusätzlich mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Weiterhin wurden die Proben, in denen zehn Prozent der Al- und der Ca-Position durch Mn- oder Sr-Atomen besetzt waren, mit Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht.

Die Pulverdiffraktogramme, aufgenommen nach der Synthese, von Proben der nominellen Zusammensetzung  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Al}_2\text{Si}_2$  mit  $x = 0,05$  und  $0,1$  werden in Abbildung 3.120 dargestellt. Die Reflexe von  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$

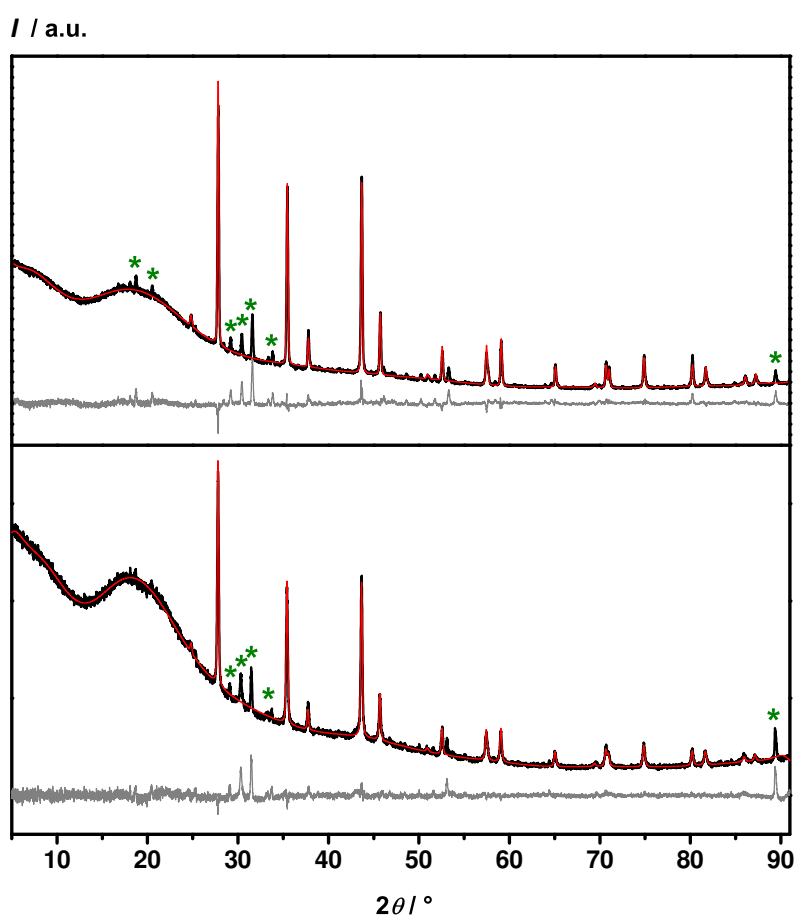


Abb. 3.120.: Pulverdiffraktogramme von  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Al}_2\text{Si}_2$  (schwarz: beobachtet, rot: berechnet, grau: Differenz); oben: nominelle Zusammensetzung  $\text{Ca}_{0,95}\text{Ba}_{0,05}\text{Al}_2\text{Si}_2$ ; unten: nominelle Zusammensetzung  $\text{Ca}_{0,9}\text{Ba}_{0,1}\text{Al}_2\text{Si}_2$ .

konnten in beiden Diffraktogrammen angepasst werden. Die Proben wiesen zusätzliche Verunreinigungen auf, die sich durch mehrere Fremdreﬂexe äußerten. Eine Zuordnung zu deﬂinierten Phasen war nicht möglich. Die Bildung der Phase  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2$ , die mit einem anderen Strukturtyp kristallisiert, ist denkbar, konnte aber nicht nachgewiesen werden. Ein Untergrund, der auf amorphe Anteile schließen lässt, wurde beobachtet, und das Reflex-zu-Rauschen-Verhältnis wurde mit größer werdendem Substitutionsgrad schlechter.

Die Ergebnisse der Anpassung sind in den Tabellen 3.58 und 3.59 zusammengefasst. Die Gitterparameter sind vergleichbar zu denen von  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$ .

Tabelle 3.58.: Kristallographische Parameter von Proben der nominellen Zusammensetzung  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Al}_2\text{Si}_2$  mit  $x = 0, 0,05, 0,1$  (vgl. Tabelle 3.53).

	<b><math>\text{CaAl}_2\text{Si}_2</math></b>	<b><math>\text{Ca}_{0,95}\text{Ba}_{0,05}\text{Al}_2\text{Si}_2</math></b>	<b><math>\text{Ca}_{0,9}\text{Ba}_{0,1}\text{Al}_2\text{Si}_2</math></b>
$a / \text{\AA}$	4,131(1)	4,141(1)	4,141(1)
$c / \text{\AA}$	7,130(1)	7,134(1)	7,142(1)
Strahlung	Cu- $K_{\alpha,1}$		
$R_{\text{exp}} / \%$	3,05	2,07	2,09
$R_{\text{wp}} / \%$	3,36	5,45	3,73
$R_{\text{p}} / \%$	2,32	3,17	2,19
$GoF$	1,10	2,63	1,78

Tabelle 3.59.: Ortsparameter von Proben der nominellen Zusammensetzung  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Al}_2\text{Si}_2$  mit  $x = 0, 0,05, 0,1$  (vgl. Tabelle 3.54).

	<b><math>\text{CaAl}_2\text{Si}_2</math></b>	<b><math>\text{Ca}_{0,95}\text{Ba}_{0,05}\text{Al}_2\text{Si}_2</math></b>	<b><math>\text{Ca}_{0,9}\text{Ba}_{0,1}\text{Al}_2\text{Si}_2</math></b>
<b>Atom</b>	<b><math>z/c</math></b>		
Al	0,632(1)	0,633(1)	0,632(1)
Si	0,260(1)	0,264(1)	0,263(1)

Wurde versucht, Sr-Atome in  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$  einzubauen, zeigten die Pulverdiffraktogramme (Abbildung 3.121) das Reflexmuster der Zielphase. Eine Probe ( $x = 0,05$ ) enthielt nicht umgesetztes elementares Silicium als Nebenphase, während die Probe, die nominell zehn Prozent Sr-Atome auf Ca-Plätzen enthalten sollte, phasenrein dargestellt wurde. Der Einbau von Sr-Atomen in die Kristallstruktur sollte aufgrund der geringeren Abweichung der Radien vom Calcium möglich sein. Weiterhin kristallisiert  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2$  mit der gleichen Struktur. Tabellen 3.60 und 3.60 zeigen die Ergebnisse der Rietveld-Anpassung und erlauben den Vergleich der verfeinerten Parameter mit denen von  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$ . Die Gitterparameter der Verbindung, die zehn Prozent Sr enthalten soll, sind größer als bei  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$  und die Ortsparameter sind vergleichbar.

Die Verbindung  $\text{Ca}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Al}_2\text{Si}_2$  wurde auf ihr Hochtemperaturverhalten untersucht. Die Ergebnisse der Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie werden in den folgenden Abbildungen zusammengefasst, beginnend mit der Übersichtsdarstellung der Messung in 3.122. Die erhaltenen Intensitäten weisen einen kontinuierlichen Verlauf auf. Weder Zersetzung noch Phasenumwandlungen konnten beobachtet werden. Die Gitterparameter, die Volumina der Elementarzellen und die Dichten sind in Abhängigkeit von der Temperatur in Abbildung 3.123 dargestellt. Mit steigender Temperatur nehmen die Gitterparameter zu. Die Dichte nimmt demnach bis 800 °C von  $\rho_0 = 2,383$  auf 2,350  $\text{g/cm}^3$  bei 800 °C um 1,4 % ab.  $\text{Ca}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Al}_2\text{Si}_2$  ist die einzige von allen untersuchten Verbindungen, die bei Erwärmung zunächst einen lokalen Anstieg der Dichte zeigt. Aus den Daten wurde der Volumenausdehnungskoeffizient  $\gamma$  ermittelt und in Abbildung 3.124 gegen die Temperatur aufgetragen. Im Mittel liegt  $\gamma$  bei  $3 \times 10^{-5} \text{ 1/K}$ .

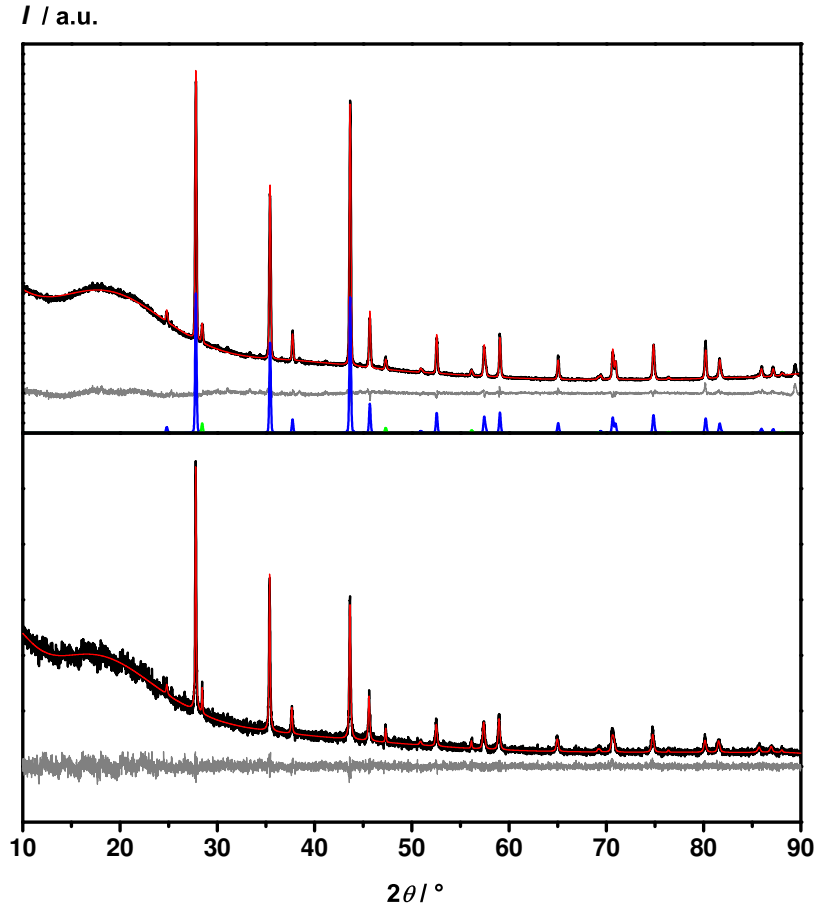


Abb. 3.121.: Pulverdiffraktogramme von  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Al}_2\text{Si}_2$  (schwarz: beobachtet, rot: berechnet, grau: Differenz); oben: nominelle Zusammensetzung  $\text{Ca}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{Al}_2\text{Si}_2$ ; unten: nominelle Zusammensetzung  $\text{Ca}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Al}_2\text{Si}_2$ .

Tabelle 3.60.: Kristallographische Parameter von Proben der nominellen Zusammensetzung  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Al}_2\text{Si}_2$  mit  $x = 0, 0,05, 0,1$  (vgl. Tabelle 3.53).

	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2$	$\text{Ca}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{Al}_2\text{Si}_2$	$\text{Ca}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Al}_2\text{Si}_2$
$a / \text{\AA}$	4,141(1)	4,141(1)	4,145(1)
$c / \text{\AA}$	7,130(1)	7,143(1)	7,162(1)
Strahlung	Cu- $K_{\alpha,1}$		
$R_{\text{exp}} / \%$	3,05	2,11	7,30
$R_{\text{wp}} / \%$	3,36	3,55	7,16
$R_{\text{p}} / \%$	2,32	2,55	5,43
$GoF$	1,10	1,68	0,98

Die Pulverdiffraktogramme von Proben der nominellen Zusammensetzung  $\text{CaAl}_{2-y}\text{Mn}_y\text{Si}_2$  mit  $y = 0,1, 0,2$  sind in Abbildung 3.125 dargestellt. Beide Diffraktogramme zeigen die gewünschte Hauptphase mit geringfügigen Verunreinigungen. Wurde versucht zehn Prozent der Al-Atome durch Mn-Atome zu ersetzen, konnte eine Nebenphase gefunden werden, die als ‘Higher manganese silicide’-Phase (HMS =

Tabelle 3.61.: Ortsparameter von Proben der nominellen Zusammensetzung  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Al}_2\text{Si}_2$  mit  $x = 0, 0,05, 0,1$  (vgl. Tabelle 3.54).

	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2$	$\text{Ca}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{Al}_2\text{Si}_2$	$\text{Ca}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Al}_2\text{Si}_2$
Atom	$z/c$	$z/c$	$z/c$
Al	0,632(1)	0,632(1)	0,633(1)
Si	0,260(1)	0,264(1)	0,266(1)

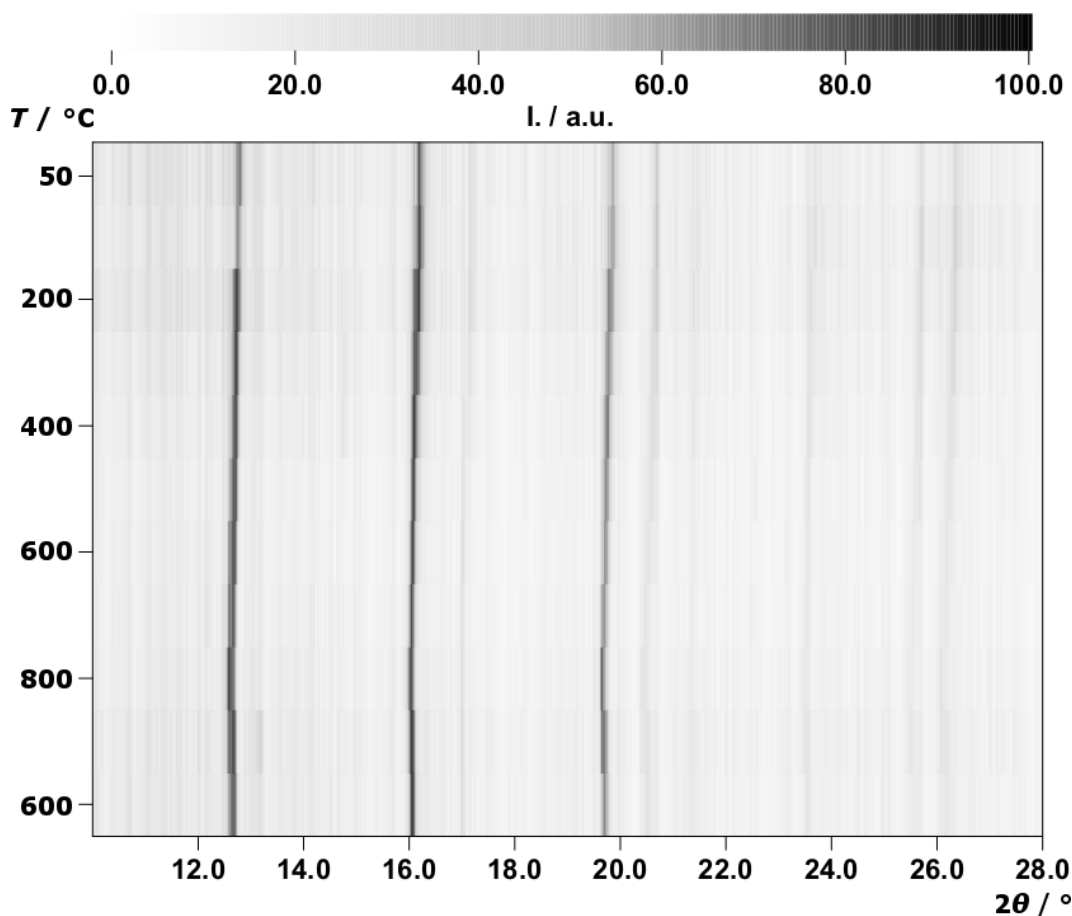


Abb. 3.122.: Pulverdiffraktometrische Untersuchung von einer Probe der nominellen Zusammensetzung  $\text{Ca}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Al}_2\text{Si}_2$  in Abhängigkeit von der Temperatur

$\text{MnSi}_{2-x}$ , vgl. Kapitel 3) identifiziert wurde. HMS-Phasen weisen einen Defekt von Si-Atomen auf und sind inhomogene lineare Strukturen [383]. Die HMS-Phase wurde auch bei der Untersuchung im Rasterelektronenmikroskop mit EDS auf der Oberfläche des Formkörpers detektiert (Abbildung 3.130). Das Reflex-zu-Rauschen-Verhältnis wird mit steigendem Mn-Anteil besser. Die verfeinerten Parameter werden in den Tabellen 3.62 und 3.63 mit denen von  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$  verglichen. Wegen der kleineren Radien der Mn-Atome wurde eine Verkleinerung der Gitterparameter erwartet, aber nicht beobachtet. Es kann also vermutet werden, dass Mangan nicht zur Dotierung von  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$  führte, sondern zur Bildung der Nebenphase  $\text{Mn}_{27}\text{Si}_{47}$ .

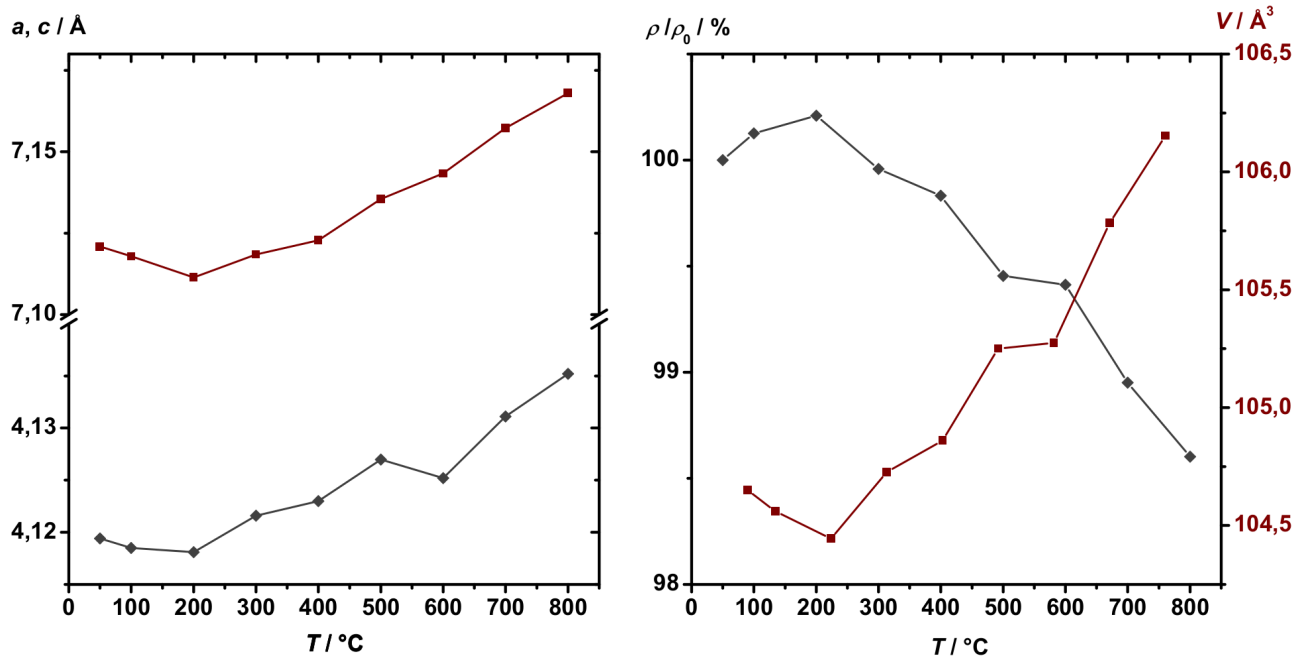


Abb. 3.123.: Abhängigkeit der Gitterparameter, der Volumina der Elementarzellen und der Dichten von einer Probe der nominellen Zusammensetzung  $\text{Ca}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Al}_2\text{Si}_2$  von der Temperatur; links: Gitterparameter  $a$  und  $c$ ; rechts:  $V$  und  $\frac{\rho}{\rho_0}$ .

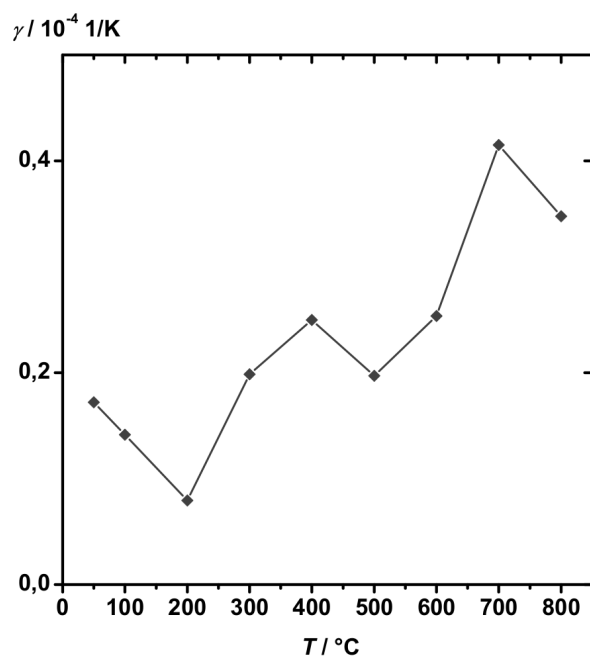


Abb. 3.124.: Volumenausdehnungskoeffizienten  $\gamma$  von einer Probe der nominellen Zusammensetzung  $\text{Ca}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Al}_2\text{Si}_2$ .

Die Probe mit einem nominellen Anteil von zehn Prozent Mn wurde hinsichtlich ihres Hochtemperaturverhaltens mit Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Abbildungen 3.126 zeigt die Ergebnisse der Messung. Weder Zersetzung, Nebenreaktionen noch Phasenübergänge konnten bis  $T = 800$

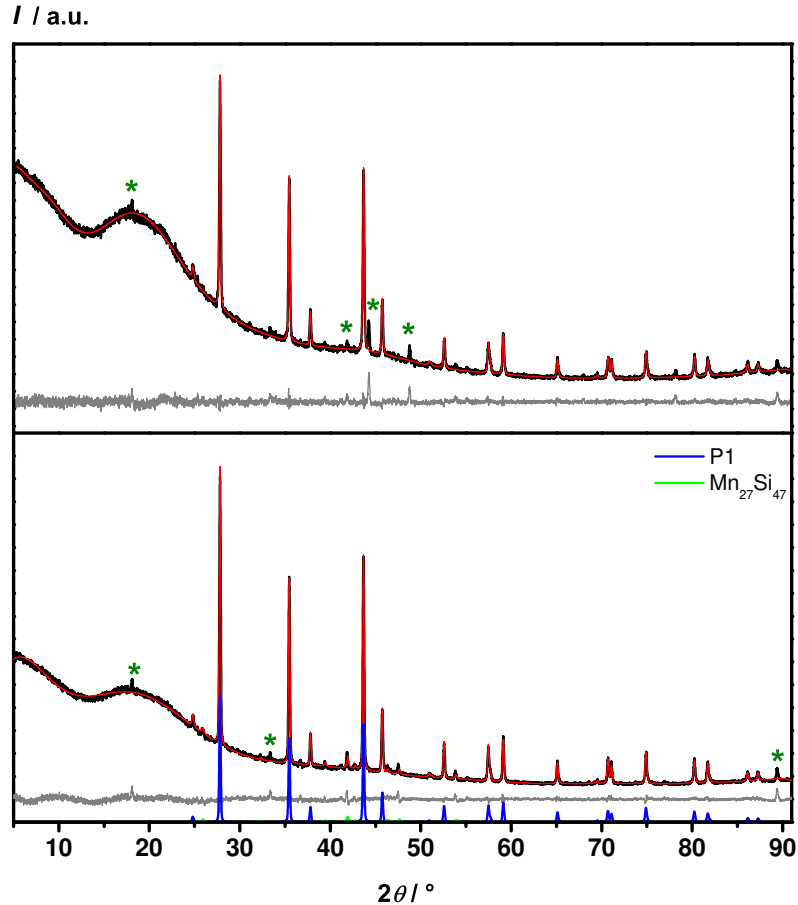


Abb. 3.125.: Pulverdiffraktogramme von  $\text{CaAl}_{2-y}\text{Mn}_y\text{Si}_2$  (schwarz: beobachtet, rot: berechnet, grau: Differenz); oben: nominelle Zusammensetzung  $\text{CaAl}_{1,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Si}_2$ ; unten: nominelle Zusammensetzung  $\text{CaAl}_{1,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Si}_2$ .

Tabelle 3.62.: Kristallographische Parameter von Proben der nominellen Zusammensetzung  $\text{CaAl}_{2-y}\text{Mn}_y\text{Si}_2$  mit  $y = 0, 0,1, 0,2$  (vgl. Tabelle 3.53).

	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2$	$\text{CaAl}_{1,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Si}_2$	$\text{CaAl}_{1,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Si}_2$
$a / \text{\AA}$	4,131(1)	4,139(1)	4,140(1)
$c / \text{\AA}$	7,130(1)	7,129(1)	7,129(1)
Strahlung	$\text{Cu-}K_{\alpha,1}$		
$R_{\text{exp}} / \%$	3,05	2,03	2,19
$R_{\text{wp}} / \%$	3,36	2,90	3,63
$R_{\text{p}} / \%$	2,32	1,85	2,56
$GoF$	1,10	1,43	1,65

$^{\circ}\text{C}$  beobachtet werden. Die Reflexe verschieben sich in Abhängigkeit von  $T$  zu kleineren Winkeln. Bei  $300^{\circ}\text{C}$  weist die Messung einen Bereich auf, der wegen eines vorübergehenden Geräteausfalls keine Intensitäten zeigt.

Tabelle 3.63.: Ortsparameter von Proben der nominellen Zusammensetzung  $\text{CaAl}_{2-y}\text{Mn}_y\text{Si}_2$  mit  $y = 0, 0,1, 0,2$  (vgl. 3.54).

	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2$	$\text{CaAl}_{1,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Si}_2$	$\text{CaAl}_{1,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Si}_2$
Atom	$z/c$	$z/c$	$z/c$
Al	0,632(1)	0,632(1)	0,630(1)
Si	0,260(1)	0,264(1)	0,262(1)

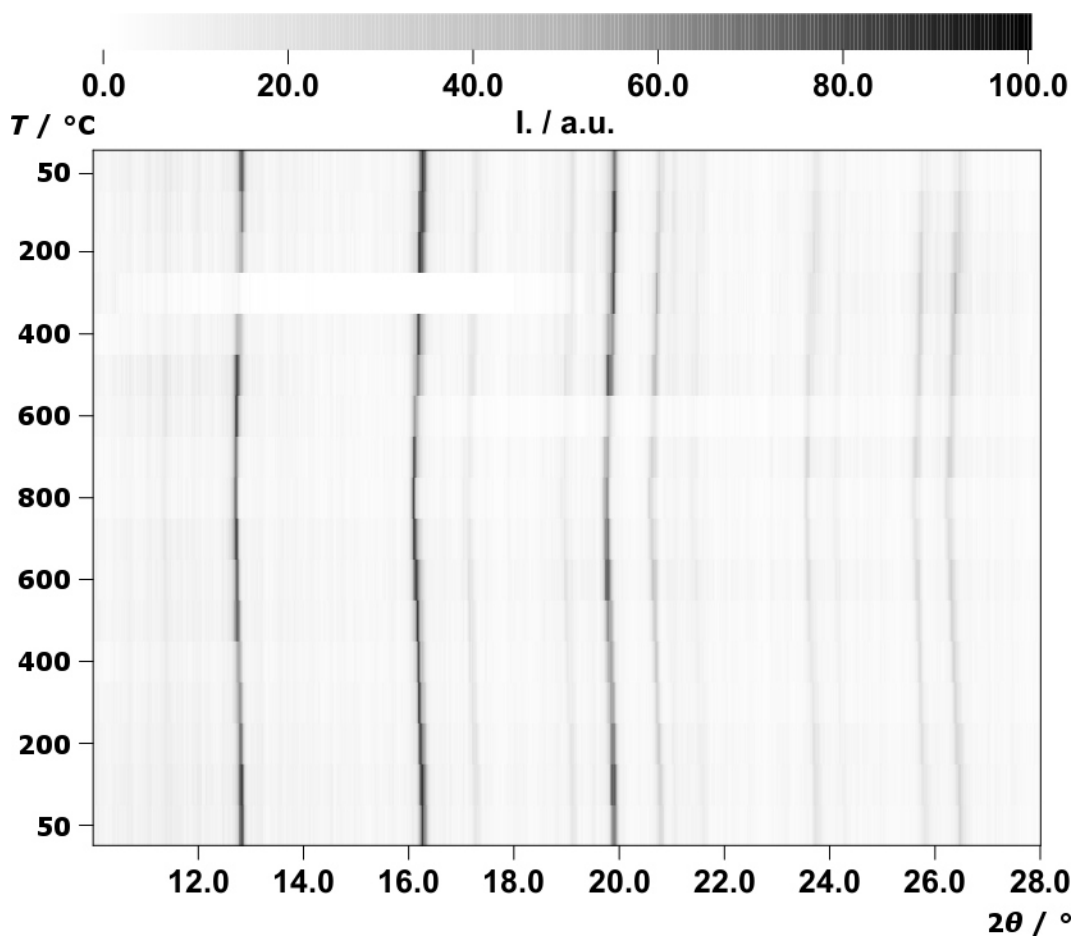


Abb. 3.126.: Pulverdiffraktometrische Untersuchung von einer Probe der nominellen Zusammensetzung  $\text{CaAl}_{1,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Si}_2$  in Abhängigkeit von der Temperatur

Die Diffraktogramme wurden mit der Rietveld-Methode angepasst und die erhaltenen Gitterparameter grafisch in Abbildung 3.127 dargestellt.  $\Delta\rho$  beträgt im betrachteten Temperaturbereich auf 2,5 %, was ein Prozent mehr ist als der Dichteverlust von  $\text{Ca}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Al}_2\text{Si}_2$ . Aus den erhaltenen Daten wurde der Volumenausdehnungskoeffizient  $\gamma_{\text{cryst}}$  ermittelt und in Abbildung 3.128 gegen die Temperatur aufgetragen. Im Mittel liegt  $\gamma$  bei  $5 \times 10^{-5} \text{ 1/K}$ .

Die Probe mit fünf Prozent Mn-Anteil auf der Al-Position wurde nach der Verdichtung im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Darüber hinaus wurde die Zusammensetzung mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie punktuell und für eine Fläche bestimmt. Die Oberfläche ist in Abbildung 3.129 mit 2000x-Vergrößerung dargestellt. Die Probe wurde vor der Untersuchung mit feinem Schleifpapier poliert,



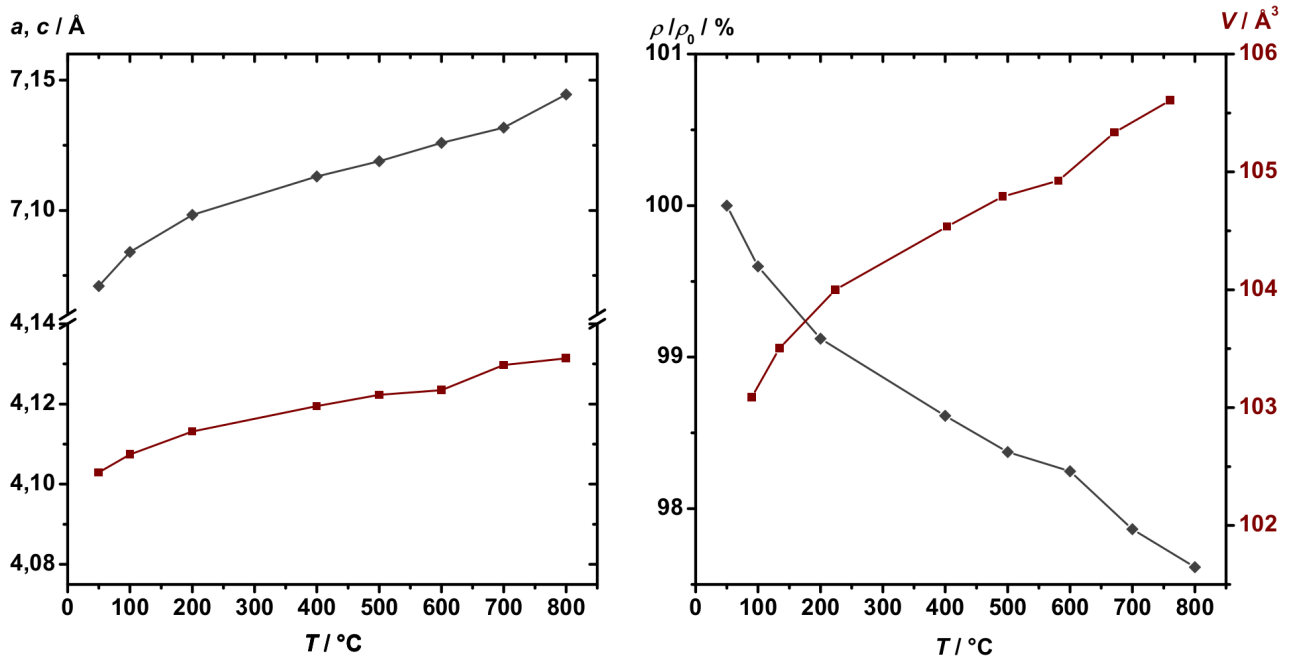


Abb. 3.127.: Abhängigkeit der Gitterparameter, der Volumina der Elementarzellen und der Dichten von einer Probe der nominellen Zusammensetzung  $\text{CaAl}_{1,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Si}_2$  von der Temperatur; links: Gitterparameter  $a$  und  $c$ ; rechts:  $V$  und  $\rho/\rho_0$ .

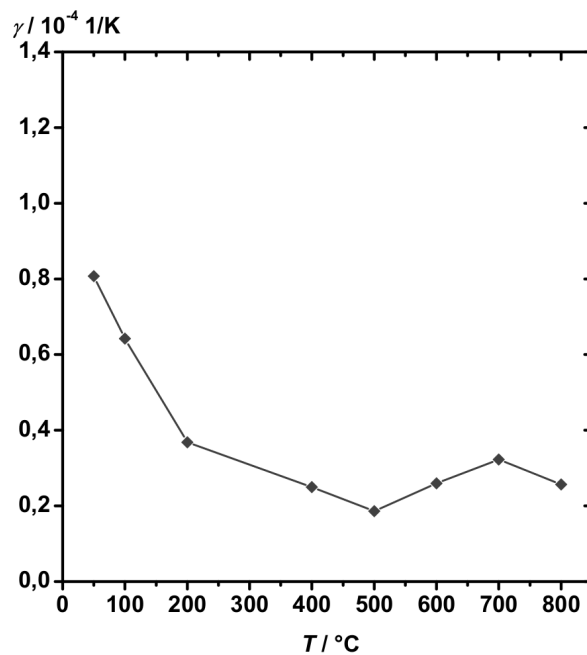
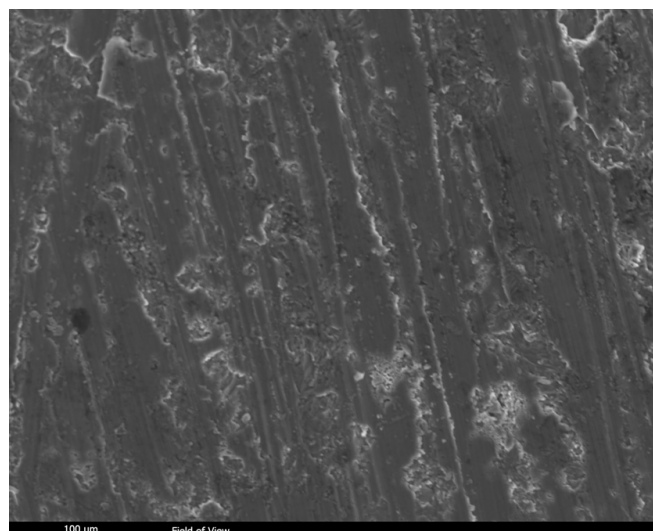


Abb. 3.128.: Volumenausdehnungskoeffizient  $\gamma$  von einer Probe mit der nominellen Zusammensetzung  $\text{CaAl}_{1,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Si}_2$ .

wobei die Körnung die beobachtete Textur verursachte. Die mit EDS bestimmte mittlere Zusammensetzung des Produkts entspricht der Einwaage der Ausgangsstoffe. Mangan liegt zu etwa zwei Prozent vor, die Hauptbestandteile gemäß der Verhältnisformel. Da bei der Untersuchung der Mn-Pulver mit Rönt-



Element	mol %
Ca	21,73
Al	38,62
Si	37,69
Mn	1,96

Abb. 3.129.: Rasterelektronenmikroskopische Übersichtsaufnahme (2000x) von einer Probe der nominellen Zusammensetzung  $\text{CaAl}_{1,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Si}_2$  und mit EDS bestimmte Zusammensetzung der Fläche.

genpulverdiffraktometrie als Nebenphasen HMS identifiziert wurden, wurde die Vergrößerung auf 20.000x erhöht und an unterschiedlichen Stellen Punktmessungen durchgeführt. Die Ergebnisse werden in Abbildung 3.130 gezeigt. Es gibt zwei unterschiedliche Bereiche, deren Zusammensetzungen variieren. Eine Phase



Abb. 3.130.: Vergrößerte rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (20000x) von einer Probe der nominellen Zusammensetzung  $\text{CaAl}_{1,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Si}_2$  und mit EDS bestimmte Zusammensetzung an zwei Messpunkten.

ist  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$  und enthält nur 0,2 % Mn. Die heller erscheinenden Bereiche enthalten Mn- und Si-Atome im Verhältnis von 3:5. Es handelt sich demnach um die oben erwähnten HMS-Phasen.

Die Ergebnisse der Versuche,  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$  mit Zn zu dotieren, sind in Abbildung 3.131 dargestellt.  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$  ist als Hauptphase entstanden. Weiterhin zeigen die Diffraktogramme elementaren Silicium. Während der Behandlung im Lichtbogenofen kam es zu Verdampfung von metallischem Zink, das sich an den Wänden der Reaktionskammer niederschlug. Daher ist die Zielverbindung nicht wie definiert entstanden und

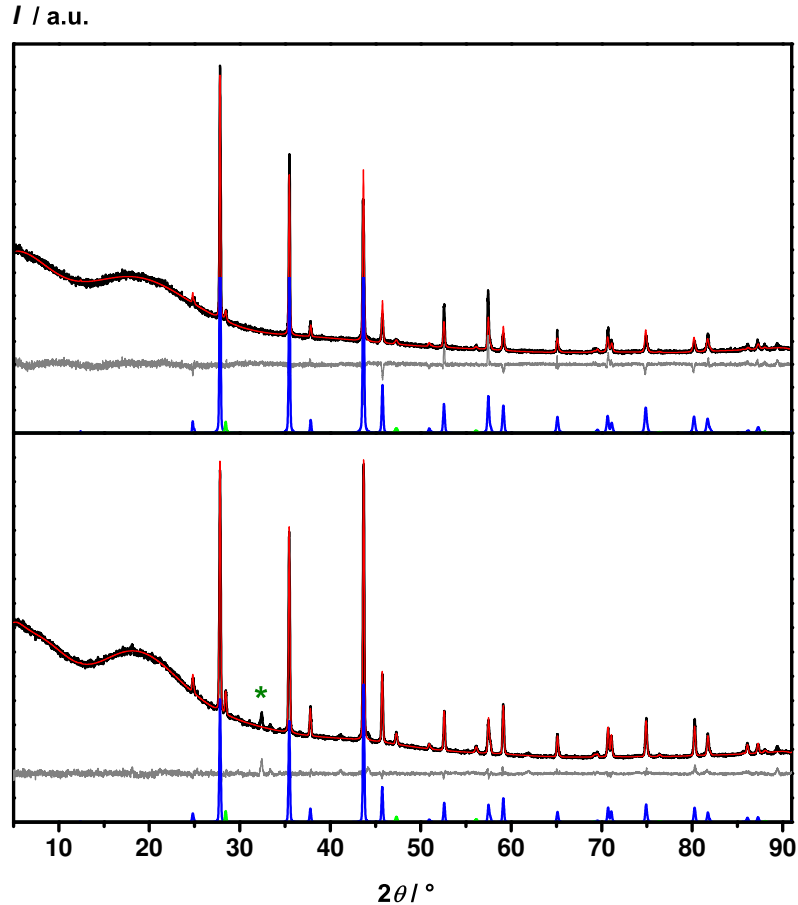


Abb. 3.131.: Pulverdiffraktogramme von  $\text{CaAl}_{2-y}\text{Zn}_y\text{Si}_2$  (schwarz: beobachtet, rot: berechnet, grau: Differenz); oben: nominelle Zusammensetzung  $\text{CaAl}_{1,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Si}_2$ ; unten: nominelle Zusammensetzung  $\text{CaAl}_{1,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Si}_2$ .

Ausscheidungen von elementarem Silicium traten auf. Tabellen 3.64 und 3.64 fassen die Ergebnisse der Rietveld-Anpassung zusammen und vergleichen die Parameter mit  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$ .

Tabelle 3.64.: Kristallographische Parameter von Proben der nominellen Zusammensetzung  $\text{CaAl}_{2-y}\text{Zn}_y\text{Si}_2$  mit  $y = 0, 0,1, 0,2$  (vgl. Tabelle 3.53).

	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2$	$\text{CaAl}_{1,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Si}_2$	$\text{CaAl}_{1,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Si}_2$
$a / \text{\AA}$	4,141(1)	4,142(1)	4,139(1)
$c / \text{\AA}$	7,130(1)	7,127(1)	7,131(1)
Strahlung	$\text{Cu-K}_{\alpha,1}$		
$R_{\text{exp}} / \%$	3,05	3,46	2,16
$R_{\text{wp}} / \%$	3,36	5,97	3,01
$R_{\text{p}} / \%$	2,32	3,68	2,01
$GoF$	1,10	1,72	1,39

Tabelle 3.65.: Ortsparameter von Proben der nominellen Zusammensetzung  $\text{CaAl}_{2-y}\text{Zn}_y\text{Si}_2$  mit  $y = 0, 0,1, 0,2$  (vgl. Tabelle 3.54).

	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2$	$\text{CaAl}_{1,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Si}_2$	$\text{CaAl}_{1,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Si}_2$
Atom	$z/c$	$z/c$	$z/c$
Al	0,632(1)	0,634(1)	0,633(1)
Si	0,260(1)	0,251(1)	0,263(1)

Zuletzt sollen alle Gitterparameter und Dichten der in diesem Kapitel beschriebenen Verbindungen grafisch (Abbildung 3.132) verglichen werden. Da die Phase  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2$  mit der gleichen Struktur kristallisiert, wurde eine Trendlinie basierend auf den Literaturwerten von  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2$  [308] gemäß der Vegard'sche Regel eingefügt. Die ermittelten Parameter verlaufen mit steigendem Stoffmengenanteil an Sr entlang der Linie und verhalten sich demnach bis  $x = 0,1$  gemäß der Vegard'schen Regel. Anhand der Grafik lässt sich für die übrigen Substitutionsversuche eine Tendenz nicht erkennen.

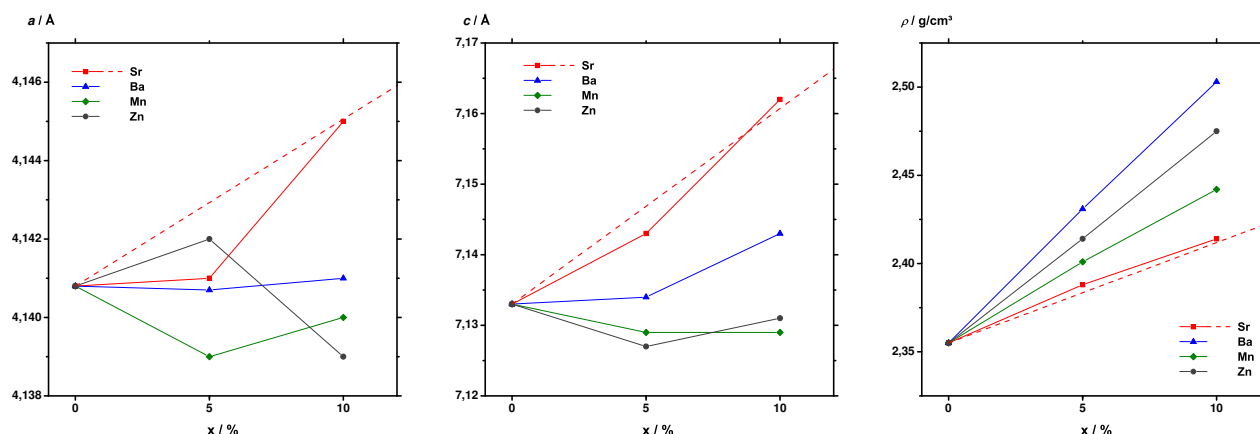


Abb. 3.132.: Gitterparameter und Dichten Verbindungen des Systems  $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Al}_{2-y}\text{TM}_y\text{Si}_2$  ( $A = \text{Sr}, \text{Ba}$ ;  $\text{TM} = \text{Mn}, \text{Zn}$ ).

#### 3.4.2.4 Thermoelektrische Eigenschaften

Zunächst wurden die Seebeck-Koeffizienten und die elektrischen Leitfähigkeiten der verdichteten Formkörper bestimmt. Die Maximaltemperatur für alle Messungen betrug  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , die Heizrate  $10\text{ K/min}$  und der Gradientenheizer wurde auf  $50\text{ K}$  fixiert. Alle  $50\text{ K}$  wurden drei Messungen durchgeführt und das Ergebnis gemittelt. Abbildung 3.133 zeigt die Werte von  $\alpha$  und  $\sigma$  der auf der Ca-Position substituierten Proben. Auf Basis theoretischer Überlegungen wurde im Falle erfolgreichen Einbaus von Sr oder Ba eine geringfügige Veränderung der elektrischen Leitfähigkeiten sowie der Seebeck-Koeffizienten als Folge der veränderten Atomabstände erwartet. Die experimentell ermittelten Ergebnisse zeigen, dass alle Proben n-Typ-Leitfähigkeit aufweisen, aber die erhaltenen Werte von  $\alpha$  und  $\sigma$  deutlich von denen von  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$  abweichen. Die Probe mit  $10\text{ }\%$  Sr-Atomen (nominell) stellt eine Ausnahme dar, da sie bei höheren Absolutwerten einen ähnlichen Verlauf der Seebeck-Koeffizienten zeigt wie  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$ .  $\alpha$  steigt von  $-64\text{ }\mu\text{V/K}$  bei  $65\text{ }^\circ\text{C}$  auf  $-52\text{ }\mu\text{V/K}$  bei  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , während die mit  $5\text{ }\%$  Sr-Atomen geringer substituierte Probe einen konstanten Wert

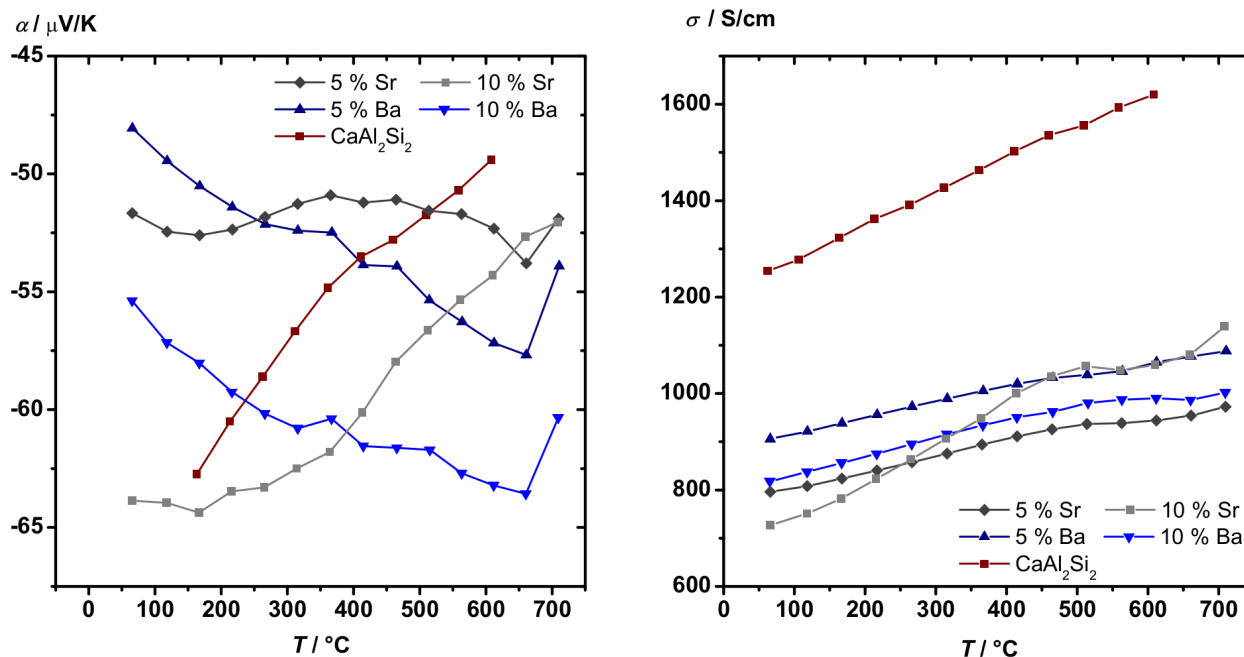


Abb. 3.133.: Thermoelektrische Charakterisierung von auf der Ca-Position nominell substituierten Proben von  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$  (1): a) Seebeck-Koeffizienten; b) elektrische Leitfähigkeiten.

von  $\alpha \approx -51 \mu\text{V/K}$  zeigt. Die Kurven der beiden Proben, die fünf und zehn Prozent Ba-Anteil aufweisen, haben einen veränderten Verlauf. Die Absolutwerte nehmen mit  $T$  und  $x$  ab.  $\alpha$  der 5 % Ba-enthaltenden Probe verringert sich von  $-48 \mu\text{V/K}$  bei  $66^\circ\text{C}$  auf  $-58 \mu\text{V/K}$  bei  $660^\circ\text{C}$ ,  $\alpha$  der Probe mit 10 % Ba von  $-55 \mu\text{V/K}$  bei  $65^\circ\text{C}$  auf  $-64 \mu\text{V/K}$  bei  $660^\circ\text{C}$ . Die Veränderungen der elektrischen Leitfähigkeiten sind deutlich gravierender, als erwartet wurde. Alle Proben zeigen um ca. 33 % reduzierte elektrische Leitfähigkeiten, die mit der Temperatur steigen und im Mittel bei  $1000 \text{ S/cm}$  liegen. Der Anstieg ist für halbleitende Materialien typisch.

Die Ergebnisse der temperaturabhängigen Messungen der auf der Al-Lage nominell dotierten Proben werden in Abbildung 3.134 vorgestellt. Die Dotierung mit Mn- oder Zn-Atomen sollte die Valenzelektronenzahl verringern, was in Abhängigkeit vom Stoffmengenanteil zu einer Verringerung der Ladungsträgerkonzentration führen sollte. Die Probe mit 5 % Mn-Anteil weist den größten, negativen Seebeck-Koeffizienten auf.  $\alpha$  nimmt von  $-76 \mu\text{V/K}$  bei  $60^\circ\text{C}$  mit  $T$  auf  $-55 \mu\text{V/K}$  bei  $700^\circ\text{C}$  ab. Die Seebeck-Koeffizienten sind im betrachteten Temperaturbereich relativ konstant und betragen ca.  $-48 \mu\text{V/K}$ . Damit liegen sie über den gesamten Temperaturbereich oberhalb denen von  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$ , was vermutlich mit der bereits beschriebenen Phasenseparation in Zusammenhang steht. Für die mit Zink dotierten Proben wurden größere Veränderungen der Seebeck-Koeffizienten beobachtet. Anders als bei  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$  nahm  $\alpha$  mit  $T$  ab. Die 5 % Zn-enthaltende Probe hat bei  $60^\circ\text{C}$   $\alpha = 5 \mu\text{V/K}$ , die 10 % Zn-enthaltende Probe  $\alpha = 10 \mu\text{V/K}$ . Es finden p-/n-Übergänge bei  $120^\circ\text{C}$  (5 %) und  $170^\circ\text{C}$  (10 %) statt, danach nehmen die Seebeck-Koeffizienten mit steigender Temperatur auf  $-39 \mu\text{V/K}$  ab. Es fällt auf, dass alle Kurven mit  $T$  gegen einen Wert von  $-45 \text{ S/cm}$  laufen. Die starke Variation von  $\alpha$  spiegelt sich auch in den Kurven der elektrischen Leitfähigkeiten beider Zn-enthaltenden Proben wider. Die Probe mit einem nominellen Substitutionsgrad von 10 % hat die kleinsten elektrischen Leitfähigkeiten, der Wert steigt von  $\sigma = 500 \text{ S/cm}$  bei  $60^\circ\text{C}$  auf  $\sigma = 725 \text{ S/cm}$  bei  $700^\circ\text{C}$ , ist also um 55 % reduziert im Vergleich zum  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$ . Für die Probe mit 5 % Zn ist  $\sigma(60^\circ\text{C}) = 630 \text{ S/cm}$  und steigt auf

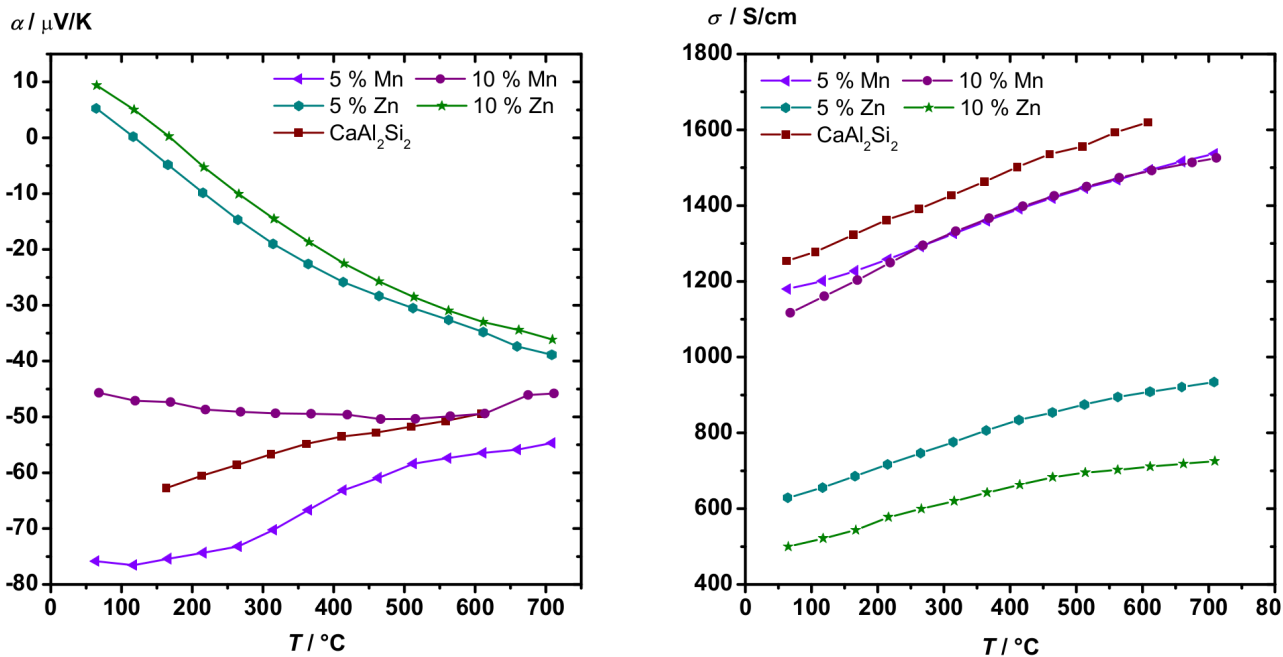


Abb. 3.134.: Thermoelektrische Charakterisierung an auf der Al-Position nominell dotierten Proben von  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$  (1): a) Seebeck-Koeffizienten; b) elektrische Leitfähigkeiten.

$\sigma(700\text{ }^\circ\text{C}) = 930\text{ S/cm}$ . Die Dotierung mit Mangan senkt die elektrischen Leitfähigkeiten nur geringfügig um 5%, was in gutem Einklang mit der geringen Variation der beobachteten Seebeck-Koeffizienten steht. Ein Einfluss von den substituierenden Zusätzen war hier nicht zu beobachten, da Nebenphasen entstanden. Alle dotierten Proben zeigten halbleitendes Verhalten, da  $\sigma$  mit  $T$  zunahm.

Zwei der Proben wurden gesondert mit der Seebeck-Mikro-Thermosonde untersucht, um die Homogenität des Formkörpers zu überprüfen. Beide Messungen wurden mit folgenden Parametern durchgeführt: die Schrittweite in x- und y-Richtung betrug jeweils 0,1 mm. Die Proben wurden bei 22  $^\circ\text{C}$  und die Messspitze bei 26  $^\circ\text{C}$  gehalten, wobei leichte Schwankungen im Bereich von maximal zwei Grad auftraten. Die Temperaturen wurden an jedem Datenpunkt erfasst und die Differenzen zwischen ihnen bestimmt. Die Ergebnisse der Messungen sind für die Verbindung mit der nominellen Zusammensetzung  $\text{Ca}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Al}_2\text{Si}_2$  in Abbildung 3.135 und für  $\text{CaAl}_{1,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Si}_2$  in Abbildung 3.136 dargestellt. Beim Oberflächenscan sind die Dimensionen der Formkörper auf der Ordinaten- beziehungsweise auf der Abszissenachse und der Seebeck-Koeffizient als Farbakzent an der Position aufgetragen. Das Histogramm weist die Seebeck-Koeffizienten auf der Abszissenachse und die gemessenen Häufigkeiten mit einer Intervallbreite von 2  $\mu\text{V/K}$  auf der Ordinatenachse auf. Der Oberflächenscan der Probe mit 10 % Sr offenbart Inhomogenitäten des Formkörpers. In der Grafik links unten sind geringe Seebeck-Koeffizienten von  $\sim -10\text{ } \mu\text{V/K}$  vorherrschend, während über die gesamte Probe  $\alpha = -23,91\text{ } \mu\text{V/K}$  im Mittel vorliegt. Weiterhin sind Risse zu erkennen, deren Verlauf anhand der hohen Seebeck-Koeffizienten identifiziert werden konnte. Die Verdichtung des polykristallinen Pulvers, die nachfolgenden Untersuchungen oder die Lagerung an Luft könnten mögliche Ursachen für diese Inhomogenitäten sein. Das Histogramm zeigt, dass die Messwerte normalverteilt sind und die Standardabweichung 5,41  $\mu\text{V/K}$  beträgt. Der Oberflächenscan der Probe mit 5 % Mn-Anteil lässt auf gute Homogenität des Formkörpers, wenn auch mit einer gewissen Schwankungsbreite der Seebeck-Koeffizienten, schließen. Weiterhin ist dem Histogramm das arithmetische Mittel  $-25,96\text{ } \mu\text{V/K}$  mit einer Standardabweichung von 4,49  $\mu\text{V/K}$  zu

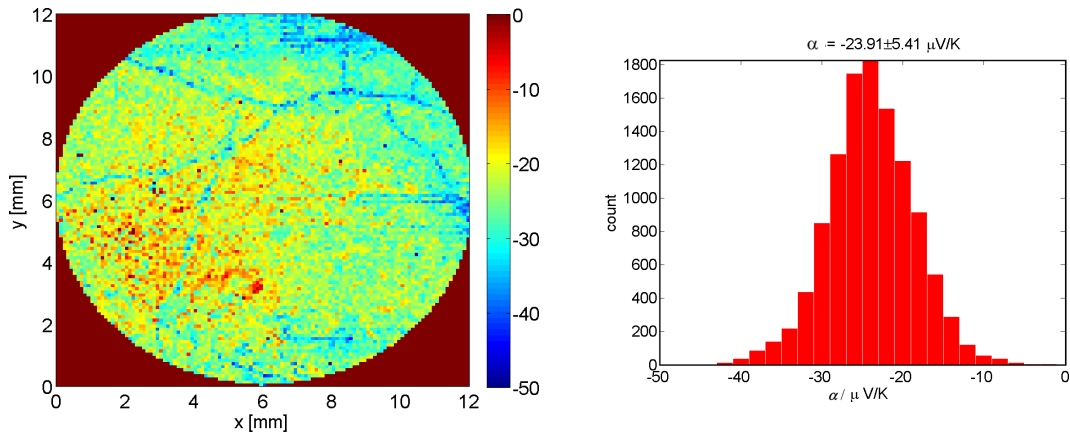


Abb. 3.135.: Ortsaufgelöste Messung des Seebeck-Koeffizienten von einer Probe der nominellen Zusammensetzung  $\text{Ca}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Al}_2\text{Si}_2$ ; links: Oberflächenscan; rechts: Histogramm.

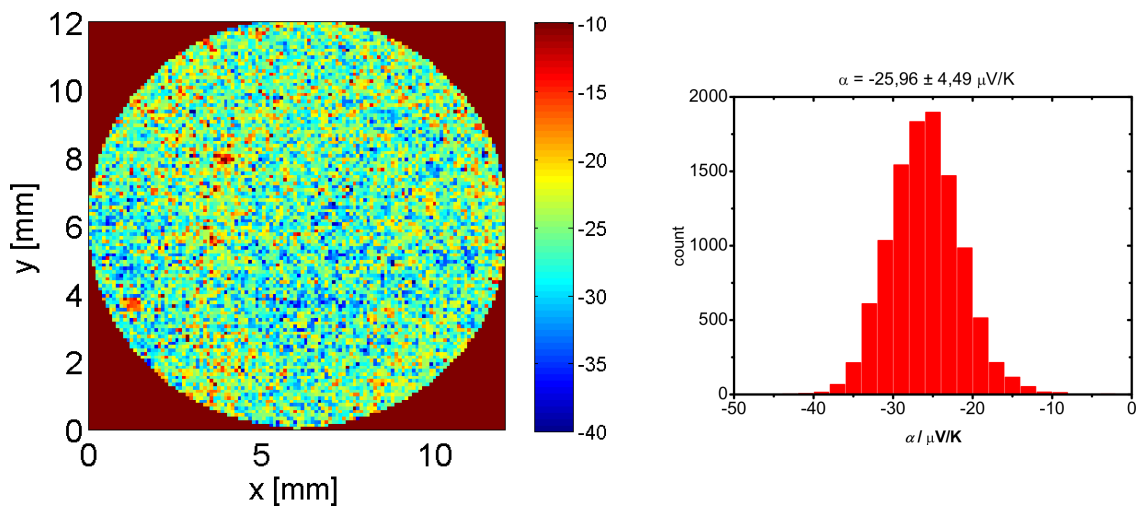


Abb. 3.136.: Ortsaufgelöste Messung des Seebeck-Koeffizienten von einer Probe der nominellen Zusammensetzung  $\text{CaAl}_{1,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Si}_2$ ; links: Oberflächenscan; rechts: Histogramm.

entnehmen. Die Messdaten können als normalverteilt angesehen werden, weisen aber eine hohe Streuung von  $\alpha$  auf. Die Messanordnung der Seebeck-Mikro-Thermosonde in Kombination mit dem sehr niedrigen Temperaturgradienten zwischen der Kontaktstelle und der Probe begünstigt die hohe Streuung von  $\alpha$ . Die Wärmeenergie wirkt direkt durch die Sonde und führt zu einer Temperaturerhöhung von ca. 4 °C, was die Messgenauigkeit beeinträchtigt und zu einer hohen Standardabweichung führt. Weiterhin konnte gerätebedingt nur bei Raumtemperatur gemessen werden. Vergleichsmessungen mit weiteren Proben zeigten, dass die Messungen mit dieser Methode systematisch niedrigere Werte lieferten, als die Messungen des Geräts LSR-3.

Zusätzlich wurden die Dichten aller Probenkörper geometrisch bestimmt und mit den kristallographischen verglichen. Weiterhin wurden die Verdichtungen der Formkörper aus den Quotienten der gemessenen und der theoretischen Dichten bestimmt. Die Ergebnisse fasst Tabelle 3.66 zusammen. Im Anschluss erfolgte die Charakterisierung der thermischen Diffusivitäten aller Proben, wobei simultan auch die Wärmekapazitäten bestimmt wurden.  $\alpha$  wurde jeweils dreimal gemessen. Die Maximaltemperatur betrug 700 °C, die



Schrittweite 50 K und die Heizrate 10 K/min. Als Referenz diente isotropes Graphit. Die Kurven der Messdaten sind in Abbildung 3.137 dargestellt.

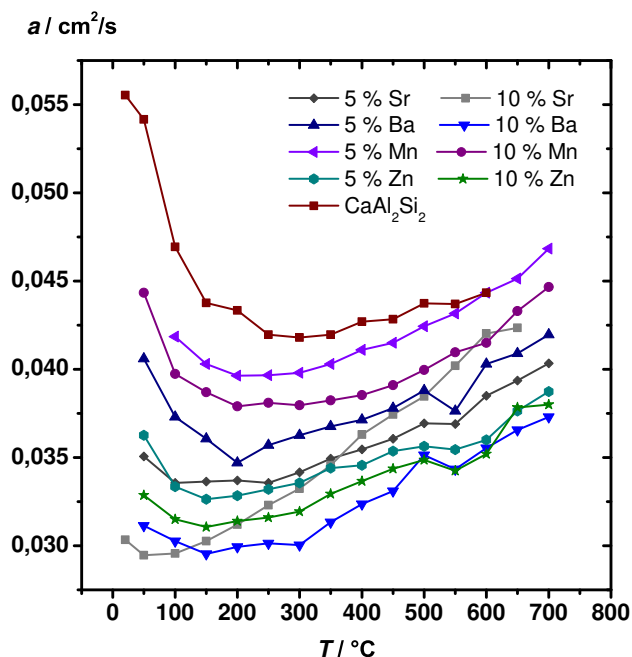


Abb. 3.137.: Thermische Diffusivitäten der Produkte der Dotierungsversuche von  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$ .

Tabelle 3.66.: Dichten und relative Verdichtung der Dotierungsversuche von  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$ . (\* auf 100 % gesetzt)

Verbindung	$\rho_{\text{cryst.}}$ g/cm <sup>3</sup>	$\rho_{\text{geo.}}$ g/cm <sup>3</sup>	$\frac{\rho_{\text{pyc.}}}{\rho_{\text{cryst.}}}$ %
$\text{Ca}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{Al}_2\text{Si}_2$	2,388	2,125	89,0
$\text{Ca}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Al}_2\text{Si}_2$	2,414	2,229	92,3
$\text{Ca}_{0,95}\text{Ba}_{0,05}\text{Al}_2\text{Si}_2$	2,431	2,219	91,3
$\text{Ca}_{0,9}\text{Ba}_{0,1}\text{Al}_2\text{Si}_2$	2,503	2,248	89,8
$\text{CaAl}_{1,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Si}_2$	2,401	2,384	99,3
$\text{CaAl}_{1,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Si}_2$	2,442	2,466	100*
$\text{CaAl}_{1,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Si}_2$	2,414	2,170	89,9
$\text{CaAl}_{1,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Si}_2$	2,475	2,168	87,6

Erwartungsgemäß sind die thermischen Diffusivitäten der substituierten Proben im Vergleich zu  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$  geringer. Die Reduktion ist abhängig vom dotierten Element und dessen Stoffmengenanteil. Alle Kurven durchlaufen ein Minimum im Bereich von 200 - 300 °C. Die mit  $T$  zunehmende elektrische Leitfähigkeit bedingt eine Zunahme von  $a$ . Während die Proben mit Mn-Anteil aufgrund der hohen elektrischen Leitfähigkeiten die höchsten thermischen Diffusivitäten aufwiesen, hatten die Proben mit 10 % Ba- oder Sr-Anteil niedrige Werte ( $a_{\text{min}} = 0,03 \text{ cm}^2/\text{s}$ ). Die Temperatur, bei der die Kurven ein Minimum in  $a$  durchlaufen, ist abhängig vom dotierten Element.  $a_{\text{min}}$  der 10 % Sr-enthaltenden Probe befindet sich bereits bei 50 °C, während die übrigen Proben ein Minimum im Bereich von 150 - 250 °C haben.

Die spezifischen Wärmekapazitäten der Proben wurden außerdem nach dem Dulong-Petit'schen Gesetz berechnet und mittels DSC bestimmt.  $c_P$ -Werte ausgewählter Proben mit Sr- oder Ba-Atomen auf der Ca-Position sind exemplarisch in Abbildung 3.138 in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen. Die Wärmekapazität wurde im Bereich von 50 bis 600 °C mit einer Schrittweite von 1 K bestimmt. Der Vergleich der Ergebnisse bestätigt, dass die nach Dulong-Petit berechneten Werte eine gute Näherung darstellen, da die mit DSC bestimmten Wärmekapazitäten nur um 12 % von den berechneten abweichen. Die Werte, die gegen Graphit als Referenzmaterial bestimmt wurden, lagen oberhalb der anderen Ergebnisse und wurden daher verworfen. Die  $c_P$ -Werte beider Proben liegen unterhalb  $0,7 \text{ J/gK}$  und sind über den Temperaturbereich für die 10 % Ba-enthaltende Probe nahezu konstant. Die Werte der 10 % Sr-enthaltenden Probe sinken mit  $T$ , steigen jedoch bei 570 °C. Der Effekt trat bei weiteren Messungen ebenfalls auf und könnte ein systematischer Fehler sein. Auch eine Phasenumwandlung kommt in Frage, konnte aber anhand der Strukturuntersuchung mit Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie nicht belegt werden. Eine mögliche Fehlerquelle könnte Restsauerstoff und die resultierende Reaktion mit dem Material sein.



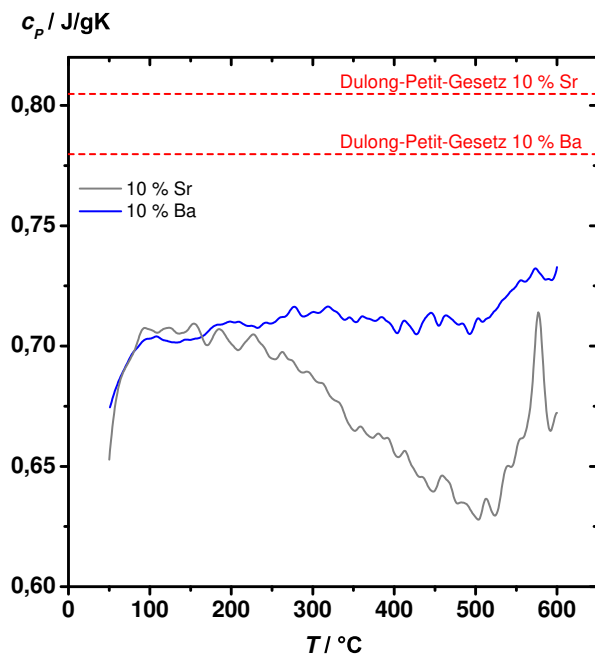


Abb. 3.138.: Spezifische Wärmekapazitäten von zwei Produkten der Dotierungsversuche von  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$ .

Tabelle 3.67.: Spezifische Wärmekapazitäten von Zielverbindungen der Dotierungsversuche von  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$  nach dem Dulong-Petit'schen Gesetz.

Verbindung	$c_P(\text{Dulong-Petit}) / \text{J/gK}$
$\text{Ca}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{Al}_2\text{Si}_2$	0,8173
$\text{Ca}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Al}_2\text{Si}_2$	0,8048
$\text{Ca}_{0,95}\text{Ba}_{0,05}\text{Al}_2\text{Si}_2$	0,8042
$\text{Ca}_{0,9}\text{Ba}_{0,1}\text{Al}_2\text{Si}_2$	0,7798
$\text{CaAl}_{1,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Si}_2$	0,8157
$\text{CaAl}_{1,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Si}_2$	0,8016
$\text{CaAl}_{1,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Si}_2$	0,8101
$\text{CaAl}_{1,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Si}_2$	0,7910

Mit den Ergebnissen der Messungen von Dichte, thermischer Diffusivität und Wärmekapazität wurden die Wärmeleitfähigkeiten aller Proben bestimmt. Diese wiederum dienten zusammen mit den Seebeck-Koeffizienten, den elektrischen Leitfähigkeiten und der Temperatur der Berechnung der Gütewerte. Die Messwerte für die mit Ba- oder Sr-Atomen substituierten Proben sind in Abbildung 3.139 dargestellt. Im Vergleich zu  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$  wurde  $\kappa$  für alle Proben reduziert. Die Wirkung ist abhängig vom Stoffmengenanteil und weniger von der Art des zugegebenen Elements. Ein Zusatz von 10 % Sr oder Ba (bezogen auf den Ca-Anteil) führte zu einer Verminderung der Wärmeleitfähigkeit um im Mittel um 35 % auf 4,7  $\text{W/mK}$  bei niedrigen beziehungsweise 6,1  $\text{W/mK}$  bei erhöhten Temperaturen. Betrug der Stoffmengenanteil fünf Prozent, wurde eine Reduzierung um 25 % auf 6  $\text{W/mK}$  beobachtet. Die Wärmeleitfähigkeiten aller Proben stiegen mit  $T$  an. Die im Betrag gesteigerten Seebeck-Koeffizienten und die Abnahme der Leitfähigkeiten führten dazu, dass drei der vier Proben bessere Gütewerte zeigen als  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$ . Einzig die 5 % Sr-enthaltende Probe hat vergleichbare Werte. Für die Probe mit 10 % Ba beträgt die Zunahme sogar 48 %, da  $zT(650\text{ °C}) = 0,061$  ist. Es fällt auf, dass das Maximum der 10 % Sr-enthaltenden Probe bei niedrigeren Temperaturen auftritt.

Die Ergebnisse der Proben, bei denen Al nominell gegen Mn oder Zn substituiert wurden, werden in Abbildung 3.140 zusammengefasst. Die beiden Mn-enthaltenden Proben zeigen in guter Übereinstimmung mit den bereits beschriebenen Ergebnissen nur eine geringfügige Abnahme der Wärmeleitfähigkeit auf 6,5  $\text{W/mK}$  für die 10 %-enthaltende und auf 7  $\text{W/mK}$  für die 5 %-enthaltende Probe. Beide Kurven steigen mit  $T$  an. Die Wärmeleitfähigkeiten der beiden Zn-enthaltenden Proben sind trotz unterschiedlicher elektrischer Leitfähigkeiten sehr ähnlich und liegen im Bereich von 4,5 bis 5,5  $\text{W/mK}$ . Der Unterschied zu den Mn-enthaltenden Proben kann auf einen verminderten Beitrag der Gitterschwingungen zur Wärmeleitfähigkeit zurückgeführt werden. Die beschriebenen niedrigen Seebeck-Koeffizienten der Zn-enthaltenden

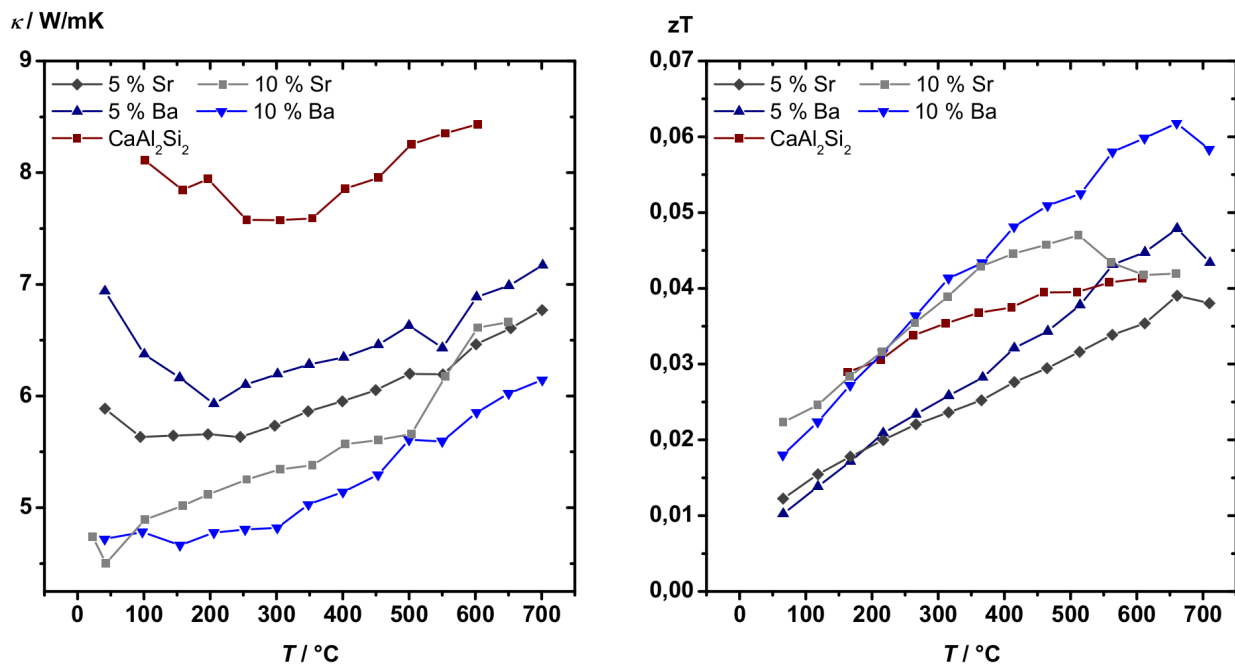


Abb. 3.139.: Thermoelektrische Charakterisierung von auf der Ca-Position substituierten Proben von  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$  (2): a) Wärmeleitfähigkeiten; b) Güterwerte.

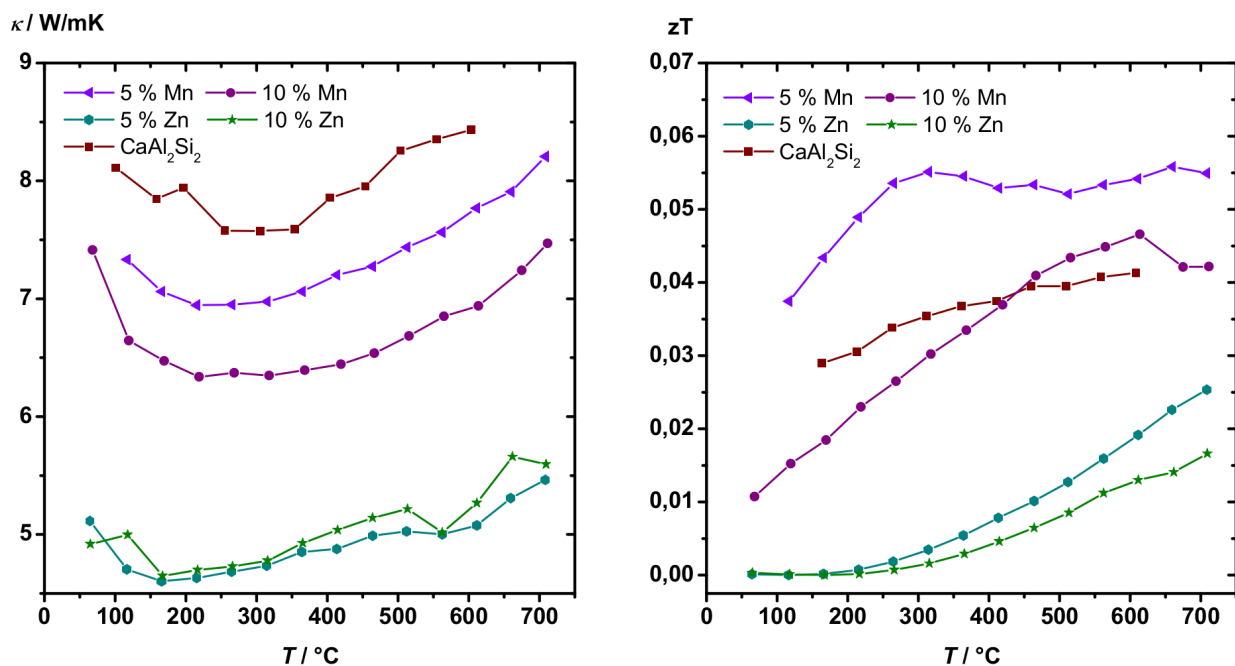


Abb. 3.140.: Thermoelektrische Charakterisierung von auf der Al-Position dotierten Proben von  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$  (2): a) Wärmeleitfähigkeiten; b) Güterwerte.

Proben führen zu verminderten Güterwerten im Vergleich zu  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$ , während die Dotierung mit Mangan eine Verbesserung um 37 % auf 0,056 für die 5 %-enthaltenden Probe bedingt. Das beobachtete Plateau im Bereich von  $T = 250 - 700$   $^\circ\text{C}$  resultiert aus dem gleichzeitig sinkenden Betrag der Seebeck-Koeffizienten bei steigenden elektrischen Leitfähigkeiten.

---

### 3.4.3 Diskussion

---

Die Verbindung  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$ , deren Struktur sich vom Aristotyp  $\text{AlB}_2$  ableiten lässt, wurde im Lichtbogenofen synthetisiert und thermoelektrisch charakterisiert. Die Bandstruktur wurde berechnet und weist eine indirekte Bandlücke auf. Zur Optimierung der thermoelektrischen Eigenschaften wurde eine optimale Ladungsträgerkonzentration berechnet und eine Dotierungsstrategie erarbeitet. Die Proben wurden röntgenographisch untersucht.  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$  wurde nach der Verdichtung phasenrein erhalten. Die Versuche zur Substitution von Ca zeigten, dass die Produkte mehrphasig waren. Die Ba-Atome konnten demnach nicht in die Struktur inkorporiert werden, was in Zusammenhang mit den Radienverhältnissen steht. Die Verbindung  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2$  kristallisiert nicht mit dem  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$ -Strukturtyp [310]. Bei den Versuchen zur Mn-Dotierung konnten HMS-Phasen als Nebenphase sowohl röntgenographisch als auch durch Untersuchung im Rasterelektronenmikroskop identifiziert werden. Die Gitterparameter der Proben, bei denen Ca durch Sr substituiert wurden, folgen der Vegard-Regel.  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$  und die mit 10 % Sr und Mn-Atomen substituierten Proben wurden mittels Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Phasenumwandlungen wurden nicht beobachtet und die Dichten und Volumenausdehnungskoeffizienten konnten in Abhängigkeit von der Temperatur erhalten werden.

Die thermoelektrischen Eigenschaften wurden zwischen Raumtemperatur bis 700 °C bestimmt.  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$  hat in diesem Temperaturbereich negative Seebeck-Koeffizienten, die mit  $T$  größer werden. Der Zusatz von Ba oder Sr ändert die Werte der Seebeck-Koeffizienten der Produkte kaum. Aber im Gegensatz zu  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$  sinkt  $\alpha$  mit  $T$ . Der höchste, negative Seebeck-Koeffizient aller im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben wurde an der mit 5 % Mn-Atomen (bezogen auf Al) dotierten Phase gefunden ( $\alpha(116\text{ °C}) = -76,6\text{ }\mu\text{V/K}$ ). Bei hohen Temperaturen nähern sich die Seebeck-Koeffizienten der dotierten Proben alle einem mittleren Wert von ca.  $-45\text{ }\mu\text{V/K}$ . Der Zusatz von Zn-Atomen resultierte in einem anderen Verlauf der Kurve der  $\alpha$ -Werte. Ortsaufgelöste Messungen der Seebeck-Koeffizienten an der Oberfläche zeigten geringere Werte als die bei den Messungen am Volumenmaterial. Eine gute Homogenität an der Oberfläche mit normalverteilten Werten von  $\alpha$  wird beobachtet. Die Werte nehmen mit  $T$  zu, alle Proben sind demnach Halbleiter. Der Zusatz von Mn-Atomen führt zu mit  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$  vergleichbaren Werten von  $\sigma$ . Mit Zn-Zusatz wurden die niedrigsten elektrischen Leitfähigkeiten aller Proben, die im Rahmen der Arbeit untersucht wurden, gefunden ( $\sigma(10\text{ % Zn}, 65\text{ °C}) = 500\text{ }\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ).

Die Verdichtung der Proben mit der feldaktivierten Sintertechnik gelang bis zu relativen Dichten von 100 %. Die spezifischen Wärmekapazitäten aller Proben wurden gemessen. Die ermittelten Werte sind den nach dem Dulong-Petit'schen Gesetz berechneten Wärmekapazitäten ähnlich. Für  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$  wurde gezeigt, dass die Wärmeleitfähigkeit durch den Beitrag des Gitters dominiert wird. Durch Dotierung konnten die Wärmeleitfähigkeiten der Proben unterhalb  $\kappa_{\text{latt}}$  von  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$  gesenkt werden, was mit der Streuung von Phononen an Defekten zu erklären ist. Die niedrigsten Werte wurden für die Probe mit 5 % Zn gemessen ( $\kappa(165\text{ °C}) = 4,6\text{ W/mK}$ ). Die maximalen Gütewerte der untersuchten Verbindungen sind in Abbildung 3.141 dargestellt. Die  $zT$ -Werte nehmen mit  $T$  trotz der kleiner werdenden Seebeck-Koeffizienten zu. Die mit 10 % Ba versetzte Probe (bezogen auf Ca) hat den höchsten Gütewert ( $zT(660\text{ °C}) = 0,062$ ). Die Proben mit 5 % Mn-Atomen (bezogen auf Al) weist ebenfalls einen besseren  $zT$ -Wert auf als  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$ , der sich zudem über einen breiten Temperaturbereich erstreckt ( $zT(265 - 709\text{ °C}) = 0,055$ ). Demnach führt die Zugabe von Ba, Sr und Mn bei der Synthese zu besseren thermoelektrischen Gütewerten, während die Zn-Zugabe eine Verringerung von  $zT$  verursacht.

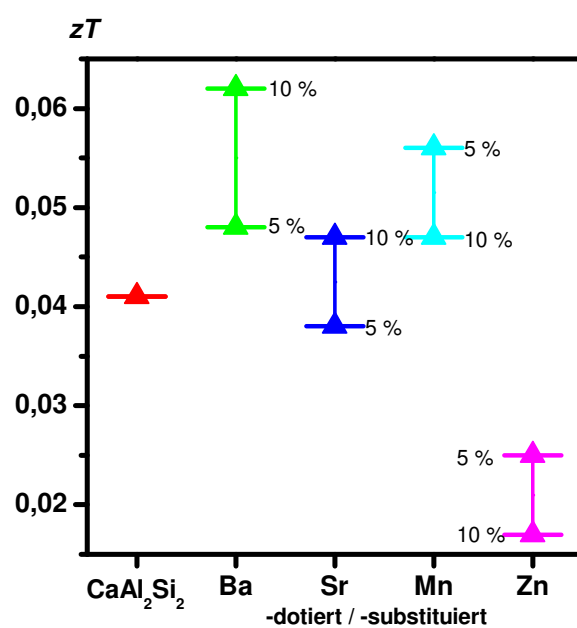


Abb. 3.141.: Vergleich der maximalen Gütewerte im System  $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Al}_{2-y}\text{TM}_y\text{Si}_2$  ( $A = \text{Sr}, \text{Ba}$ ;  $\text{TM} = \text{Mn}, \text{Zn}$ ).

### 3.5 Verbindungen des Typs $ATM_2Tt_2$ ( $A = \text{Sr, La, Ce}$ ; $TM = \text{Mn, Fe, Ni, Cu, Zn}$ ; $Tt = \text{Si, Sn}$ )

#### 3.5.1 Stand der Literatur - Kristallstrukturen

##### 3.5.1.1 Symmetrieabbau vom Aristotyp $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$

Verbindungen der Zusammensetzung 1-2-2, die in diesem Kapitel behandelt werden, kristallisieren in drei Strukturtypen. Vier der elf Phasen kristallisieren wie der Aristotyp  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  [363]. Die beiden Strukturtypen  $\text{CaBe}_2\text{Ge}_2$  [384], in dem sechs Phasen kristallisieren, und  $\text{SrPd}_2\text{Bi}_2$  [385], der von einer Verbindung angenommen wird, sind Varianten des Aristotyps mit erniedrigter Symmetrie. Eine Übersicht zu den Gruppe-Untergruppe-Beziehungen gibt Abbildung 3.142.

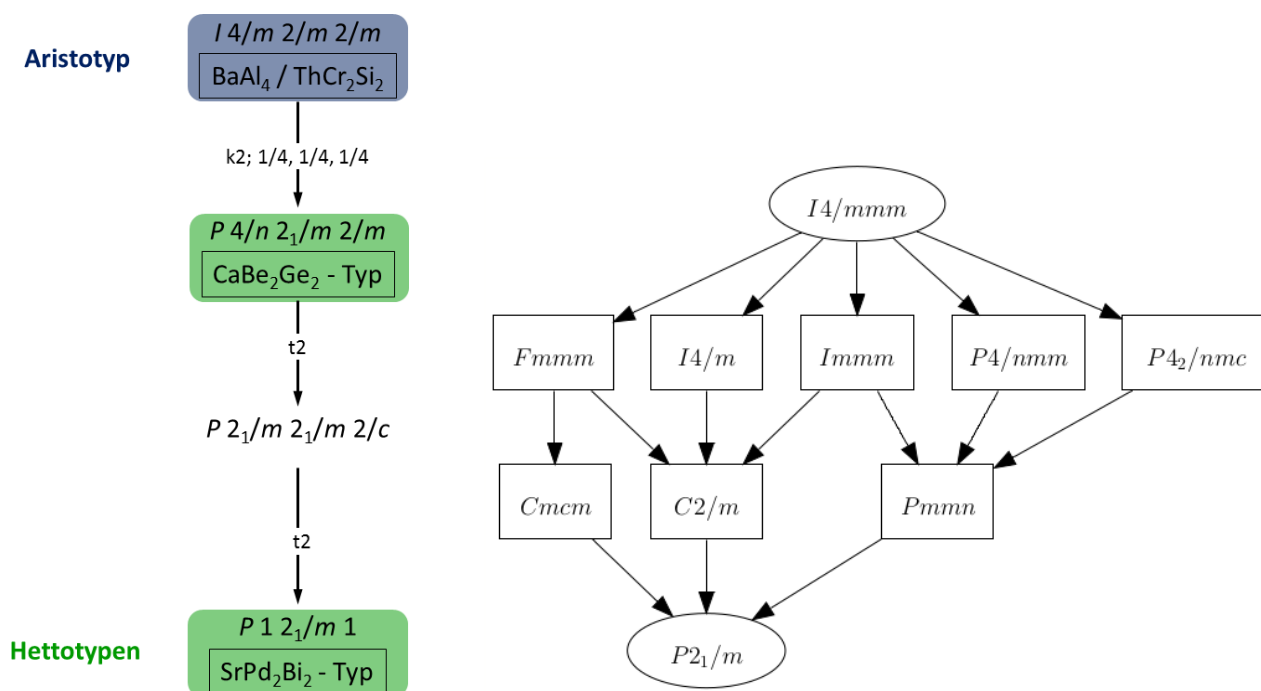


Abb. 3.142.: Bärnighausen-Symmetriebaum von  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  zu den vorgestellten Strukturtypen der Zusammensetzung 1:2:2 und mögliche Pfade entsprechend der Gruppe-Untergruppe-Beziehungen.

Im Folgenden wird die Atomlagenentwicklung bis zu  $\text{SrZn}_2\text{Sn}_2$  [386] detailliert beschrieben. Der Raumgruppentyp  $P4/n2_1/m2/m$  (Nr. 129) ist eine maximale, klassengleiche Untergruppe von  $I4/m2/m2/m$ . Der Ursprung des Koordinatensystems wird um  $1/4, 1/4, 1/4$  verschoben, wobei die Innenzentrierung aufgehoben wird ( $I \rightarrow P$ ). Die Elementarzelle von  $\text{CaBe}_2\text{Ge}_2$  wird in Abbildung 3.143 mit der von  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ , die in grün angedeutet ist, verglichen. Mit dem Verlust der Translationssymmetrie wird die Spiegelebene entlang  $[0\ 0\ 1]$  zu einer Gleitspiegelebene und die zweizählige Drehachse entlang  $[1\ 0\ 0]$  zu einer Schraubenachse. Die spezielle Lage  $2a$  erfährt einer Reduzierung der Lagesymmetrie von  $4/mmm$  auf  $4mm$  und eine Verschiebung der Koordinaten von  $(0\ 0\ 0)$  auf die Lage  $2c$  ( $1/4\ 1/4\ z_1$ ). Die Wyckoff-Lage  $4d$  spaltet in  $2a$  und  $2b$  unter Erhalt der Lagesymmetrie auf. Die Ortsparameter verschieben sich von  $(0\ 1/2\ 1/4)$  auf  $(3/4\ 1/4\ 0)$  und  $(3/4\ 1/4\ 1/2)$ . Die Punktlage  $4e$  spaltet sich in zwei Lagen mit gleichbleibender Symmetrie auf. Die Koordinaten werden zu  $(1/4\ 1/4\ z)$  transformiert. Im  $\text{CaBe}_2\text{Ge}_2$  besetzen die Ca-Atome die Wyckoff-

Lage  $2c$  ( $\frac{1}{4}$   $\frac{1}{4}$  0,749) und die Be-Atome die spezielle Lage  $2b$  sowie  $2c$  auf ( $\frac{1}{4}$   $\frac{1}{4}$  0,108). Die Punktlagen  $2a$  und  $2c$  ( $\frac{1}{4}$   $\frac{1}{4}$  0,368) werden von den Ge-Atomen eingenommen.

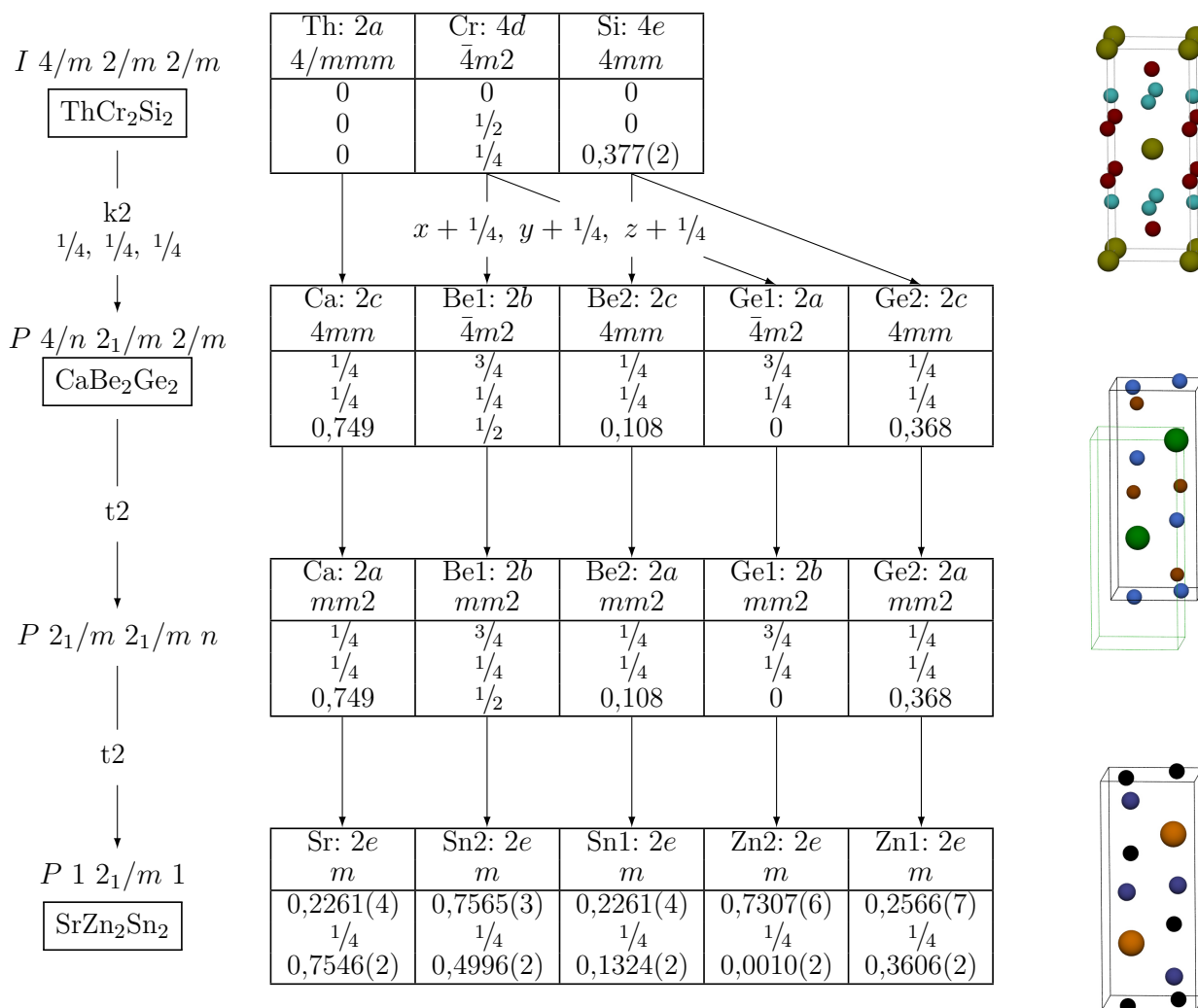


Abb. 3.143.: Bärnighausen-Symmetriebaum mit Atomlagenentwicklung von ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> zu SrZn<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>.

Im nächsten Schritt findet eine translationengleiche Symmetriereduzierung vom Index 2 statt. Die Kristallklasse der orthorhombischen Raumgruppe  $P2_1/m2_1/mn$  (Nr. 59) erniedrigt sich auf  $mmm$ . Entlang  $[0 0 1]$  entfällt die vierzählige Drehachse und die daraus resultierende Vervielfältigung der anderen Symmetrieelemente. Die Wyckoff-Lagen  $2c$  entsprechen nun den Lagen  $2a$ , die vorherigen Punktlagen  $2a$  sowie  $2b$  nun der Lage  $2b$ . Die Lagesymmetrien reduzieren sich bei allen Positionen auf  $mm2$ . Die Ortsparameter und Besetzungen bleiben gleich.

Die Raumgruppe  $P12_1/m1$  (Nr. 11) ist eine translationengleiche Untergruppe des Raumgruppentyps  $P2_1/m2_1/mn$ . Die Symmetrieelemente werden um den Index 2 erniedrigt. Entlang der Achsen  $[1 0 0]$  und  $[0 0 1]$  entfallen die Schraubenachsen und die Gleitspiegelebenen. Die Punktgruppe verringert sich auf  $2/m$ . Die Lagesymmetrie reduziert sich auf  $m$ . Die Sr-Atome nehmen die Position der Ca-Atome, die Sn-Atome trotz größerer Atomradien die Position der Be-Atome und die Zn-Atome die Position der Ge-Atome ein.

### 3.5.1.2 CeMn<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, CeFe<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, CeNi<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, LaNi<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> und LaCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>

Die Silicide, die in diesem Kapitel vorgestellt werden, kristallisieren im ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>-Strukturtyp ( $I4/m2/m2/m$ , Nr. 139) [363]. Er gehört zu den verbreitetsten Kristallstrukturtypen, die von intermetallischen Phasen angenommen werden. Die tetragonale Elementarzelle wird am Beispiel der Verbindung LaNi<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> in Abbildung 3.144 dargestellt [387, 388]. Die La-Atome besetzen Positionen zwischen den gewellten, zweidimensional ausgedehnten Schichten, die aus Ni- und Si-Atomen aufgebaut sind. Je nach Ortsparameter  $z/c$  der Si-Atome verändert sich die Bindungslänge innerhalb der Schichten und sie werden planarer oder gewellter. Wird  $z/c$  größer, wie es unter anderem bei CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> [389] der Fall ist, sind die Abstände zwischen den Si- und den Übergangsmetallatomen genauso groß wie die innerhalb der Schichten, weshalb ein dreidimensionales Teilgitter resultiert. Ausgewählte Strukturinformationen zu allen Verbindungen gemäß Literatur werden in den Tabellen 3.68 und 3.69 zusammengefasst.

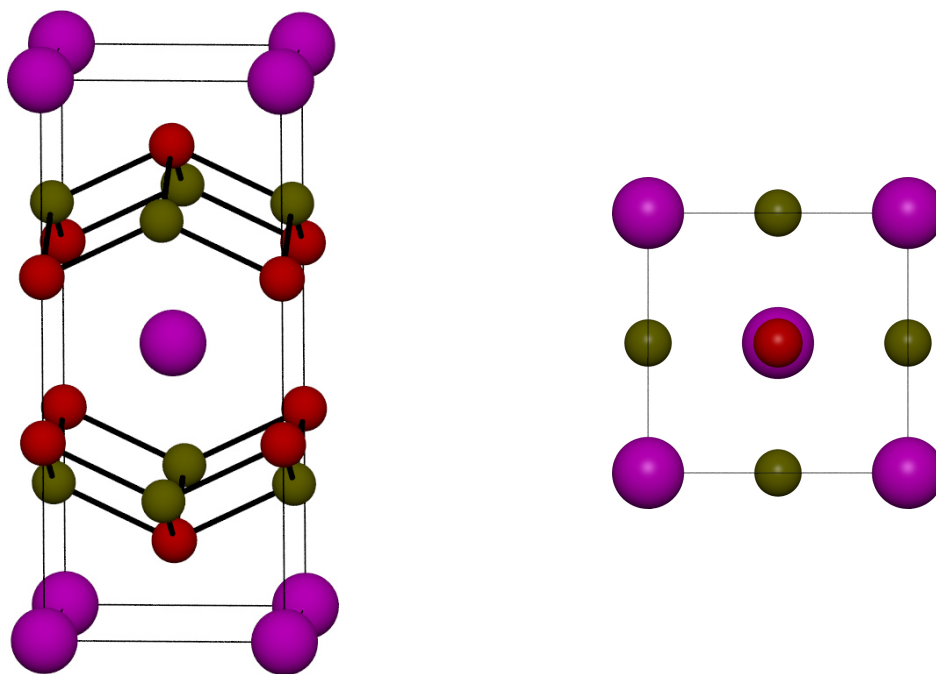


Abb. 3.144.: Kristallstruktur von LaNi<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (violett: La, grün: Ni, rot: Si); links: Blickrichtung entlang der  $a$ -Achse, rechts: Blickrichtung entlang der  $c$ -Achse.

In der ersten Koordinationssphäre befinden sich um die Si-Atome fünf Nachbarn. Abhängig von den Ortsparametern  $z_1/c$  ändern sich aber die Formen der Polyeder. Die vier Übergangsmetallatome haben den gleichen Abstand und bilden die Basisfläche der quadratischen Pyramide ( $KZ = 4+1$ ), an deren Spitze sich das benachbarte Si-Atom befindet. In CeMn<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, CeFe<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, CeNi<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, LaNi<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> und LaCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> ist der Abstand zwischen den beiden Si-Atomen größer als zwischen dem zentralen Si-Atom und den vier Übergangsmetallatomen (Bsp. LaNi<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>:  $d(\text{Si-Si}) = 2,87 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{Si-Ni}) = 2,28 \text{ \AA}$ ). In CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> ist der Abstand zwischen Si als Zentralatom und den Cu-Atomen kleiner ( $d(\text{Si-Si}) = 2,40 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{Si-Ni}) = 2,42 \text{ \AA}$ ). Die Übergangsmetallatome werden jeweils tetraedrisch von Si-Atomen koordiniert. Sowohl die Tetraeder als auch die quadratischen Pyramiden sind entlang der  $ab$ -Ebene kantenverknüpft. Die Spitze der Pyramiden alterniert in Richtung  $c$ . Die Polyeder sind in Abbildung 3.145 gezeigt. Die Seltenerdmetallatome sind sowohl von Ni-Atomen als auch Si-Atomen umgeben. Jeweils acht Atome nehmen die Ecken eines verlängerten

Tabelle 3.68.: Kristallographische Parameter von  $\text{CeMn}_2\text{Si}_2$ ,  $\text{CeFe}_2\text{Si}_2$ ,  $\text{CeNi}_2\text{Si}_2$ ,  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ ,  $\text{LaNi}_2\text{Si}_2$  und  $\text{LaCu}_2\text{Si}_2$  [388–392]

Verbindung	$\text{CeMn}_2\text{Si}_2$	$\text{CeFe}_2\text{Si}_2$	$\text{CeNi}_2\text{Si}_2$	$\text{CeCu}_2\text{Si}_2$	$\text{LaNi}_2\text{Si}_2$	$\text{LaCu}_2\text{Si}_2$
Kristallsystem	tetragonal					
Raumgruppe	$I4/mmm$ (Nr. 139)					
$Z$	2					
$a / \text{\AA}$	3,986(5)	3,995(3)	4,035	4,105	4,111	4,158
$c / \text{\AA}$	10,491(5)	9,863(4)	9,580	9,932	9,69	9,950
$c/a$	2,632	2,469	2,374	2,419	2,357	2,393
$V / \text{\AA}^3$	166,7(4)	157,41	155,97	167,36	163,76	172,03
$\rho_{\text{cryst.}} / \text{g/cm}^3$	6,100	6,498	6,679	6,417	6,357	6,239

Tabelle 3.69.: Ortsparameter von  $\text{CeMn}_2\text{Si}_2$ ,  $\text{CeFe}_2\text{Si}_2$ ,  $\text{CeNi}_2\text{Si}_2$ ,  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ ,  $\text{LaNi}_2\text{Si}_2$  und  $\text{LaCu}_2\text{Si}_2$  [388–392]

Atom	Wyckoff-Pos.	Lagesym.	$x/a$	$y/b$	$z/c$
La/Ce	$2a$	$4/mmm$	0	0	0
Mn/Fe/Ni/Cu	$4d$	$\bar{4}m2$	0	$1/2$	$1/4$
Si	$4e$	$4mm$	0	0	$z_1$

Verbindung	$\text{CeMn}_2\text{Si}_2$	$\text{CeFe}_2\text{Si}_2$	$\text{CeNi}_2\text{Si}_2$	$\text{CeCu}_2\text{Si}_2$	$\text{LaNi}_2\text{Si}_2$	$\text{LaCu}_2\text{Si}_2$
$z_1$	0,372(1)	0,372	0,371	0,379	0,352	0,377

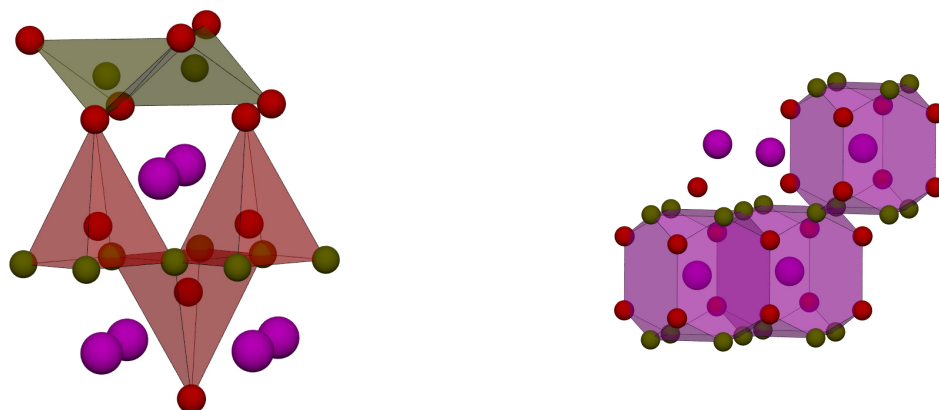


Abb. 3.145.: Strukturfragmente und Polyeder in  $\text{LaNi}_2\text{Si}_2$  (violett: La, grün: Ni, rot: Si); links: tetraedrische Koordination der Ni-Atome und quadratisch-pyramidale der Si-Atome (KZ = 4+1); rechts: Koordinationspolyeder der La-Atome (Kuboktaeder, KZ = 8+8).

Kuboktaeders ein (KZ = 8+8). Die Abstände zwischen dem Zentralatom und den Si-Atomen auf den Ecken des Polyeders hängen von  $z_1/c$  ab und werden kleiner, je größer der Ortsparameter wird. Die Abstände von den Übergangsmetallatomen ändern sich mit dem Gitterparameter  $c$ . In  $\text{LaNi}_2\text{Si}_2$  findet man daher einen größeren Abstand der Si-Atome vom Metallatom ( $d(\text{La-Si}) = 3,24 \text{ \AA}$ ) als in  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  ( $d(\text{Ce-Si}) = 3,14 \text{ \AA}$ ).



### 3.5.1.3 CeNi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>, CeCu<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>, LaNi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub> und LaCu<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Stannide der Zusammensetzung 1:2:2 mit Ausnahme von SrZn<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub> kristallisieren im CeBe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>-Typ ( $P4/n2_1/m2/m$ , Nr. 129) [384]. Durch die Aufspaltung der Wyckoff-Lagen  $4d$  und  $4e$  des ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>-Typs und Besetzung mit den Sn- und Übergangsmetallatomen ändert sich die Stapelfolge innerhalb der Schichten. Während beim ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> die Schichten aus Si-Ni-Si-Unterschichten aufgebaut sind, alterniert die Stapelung bei LaNi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub> zwischen Ni-Sn-Ni und Sn-Ni-Sn. Die Elementarzelle von LaNi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub> wird in Abbildung 3.146 gezeigt. In den Tabellen 3.70 und 3.71 werden die kristallographischen Daten der hier diskutierten Verbindungen zusammengefasst.

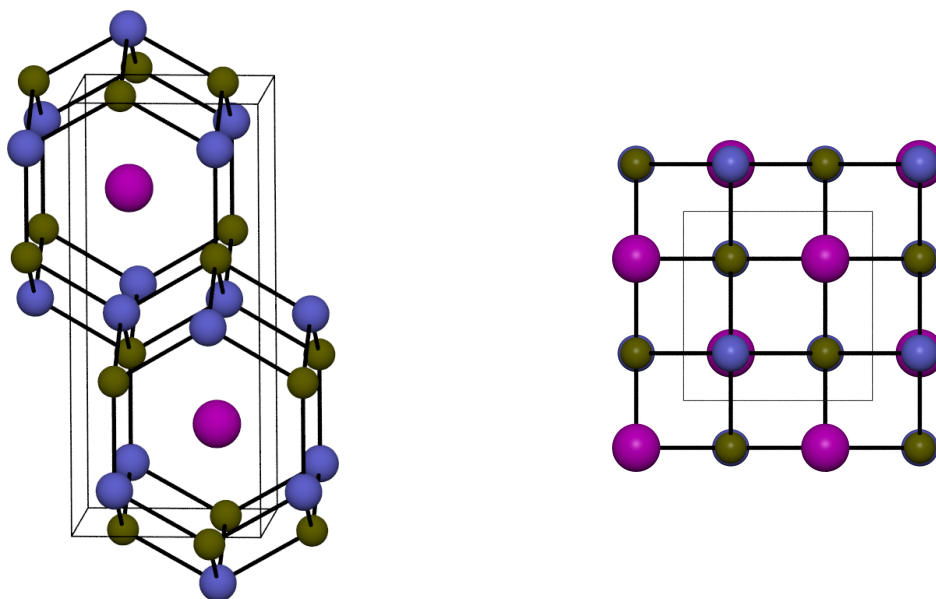


Abb. 3.146.: Kristallstruktur von LaNi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub> (violett: La, grün: Ni, blau: Sn); links: Blickrichtung entlang der  $a$ -Achse, rechts: Blickrichtung entlang der  $c$ -Achse.

Tabelle 3.70.: Kristallographische Parameter von CeNi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>, CeCu<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>, LaNi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub> und LaCu<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub> [393–396]

Verbindung	CeNi <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub>	CeCu <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub>	LaNi <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub>	LaCu <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub>
Kristallsystem	tetragonal			
Raumgruppe	$P4/nmm$ (Nr. 129)			
$Z$	2			
$a$ / Å	4,409	4,458(2)	4,459	4,481
$c$ / Å	10,110	10,484(9)	10,300	10,50
$c/a$	2,293	2,352	2,310	2,343
$V$ / Å <sup>3</sup>	196,53	208,36	204,79	210,83
$\rho_{\text{cryst.}}$ / g/cm <sup>3</sup>	8,363	8,044	8,023	7,946

Die andere Stapelfolge hat einen Einfluss auf die Koordination der Übergangsmetall- und Sn-Atome. Da je Atomsorte eine höhersymmetrische und eine niedersymmetrische Lage besetzt werden, bilden die benachbarten Atome zwei unterschiedliche Polyeder. Atome auf den Wyckoff-Lagen  $2a$  und  $2b$  weisen eine

Tabelle 3.71.: Ortsparameter von  $\text{CeNi}_2\text{Sn}_2$ ,  $\text{CeCu}_2\text{Sn}_2$ ,  $\text{LaNi}_2\text{Sn}_2$  und  $\text{LaCu}_2\text{Sn}_2$  [393–396]

Atom	Wyckoff-Pos.	Lagesym.	$x/a$	$y/b$	$z/c$
La / Ce	$2c$	$4mm$	$1/4$	$1/4$	$z_1$
Ni1 / Cu1	$2b$	$\bar{4}m2$	$3/4$	$1/4$	$1/2$
Ni2 / Cu2	$2c$	$4mm$	$1/4$	$1/4$	$z_2$
Sn1	$2a$	$\bar{4}m2$	$3/4$	$1/4$	0
Sn2	$2c$	$4mm$	$1/4$	$1/4$	$z_3$

Verbindung	$\text{CeNi}_2\text{Sn}_2$	$\text{CeCu}_2\text{Sn}_2$	$\text{LaNi}_2\text{Sn}_2$	$\text{LaCu}_2\text{Sn}_2$
$z_1$	0,755	0,761	0,755	0,761
$z_2$	0,122	0,126	0,122	0,121
$z_3$	0,374	0,363	0,374	0,370

tetraedrische Koordination mit vier Nachbarn der anderen Atomsorte auf Position  $2c$  auf. Die Atome auf den Lagen  $2c$  wiederum sind quadratisch-pyramidal von fünf Atomen auf den Lagen  $4 \times 2a+2c$  oder  $4 \times 2b+2c$  umgeben. Die Verknüpfung der Polyeder entspricht denen in  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ . Zusätzlich sind noch die Tetraeder und die Pyramiden einer Atomsorte in Richtung  $c$  eckenverknüpft. Das Koordinationspolyeder um die Seltenerdmetallatome ist ein Kuboktaeder (Abbildung 3.147).



Abb. 3.147.: Strukturfragmente und Polyeder in  $\text{LaNi}_2\text{Sn}_2$  (violett: La, grün: Ni, blau: Sn); links: Tetraeder der Sn1- und quadratisch-pyramidale Koordination der Sn2-Atome; rechts: Koordinationspolyeder der La-Atome (Kuboktaeder, KZ = 8+8).

#### 3.5.1.4 $\text{SrZn}_2\text{Sn}_2$

Die Verbindung  $\text{SrZn}_2\text{Sn}_2$  kristallisiert im  $\text{SrPd}_2\text{Bi}_2$ -Typ ( $P12_1/m1$ , Nr. 11) [385], der eine verzerrte, monokline Variante des  $\text{CaBe}_2\text{Ge}_2$ -Typs darstellt. Die Kristallstruktur und die Bindungszustände wurden bereits ausführlich beschrieben [386] und werden im Folgenden kurz erläutert. Betrachtet man die Elementarzelle in Richtung  $a$  (Abbildung 3.148), wird die Verwandtschaft zum  $\text{CaBe}_2\text{Ge}_2$ -Typ offensichtlich. In Blickrichtung  $b$  und  $c$  werden die Unterschiede deutlich, die aus der Besetzung unterschiedlicher Orbits der Wyckoff-Position  $2e$  und dem Winkel  $\beta \neq 90^\circ$  resultiert. Die kristallographischen Daten der Verbindung sind in den Tabellen 3.72 und 3.73 zusammengefasst.

Die Verzerrung der Kristallstruktur resultiert in unterschiedlichen Abständen zwischen den Atomen. Im verzerrten Tetraeder sind sich die Atome auf den Ecken mit drei Abständen vom Zentralatom entfernt

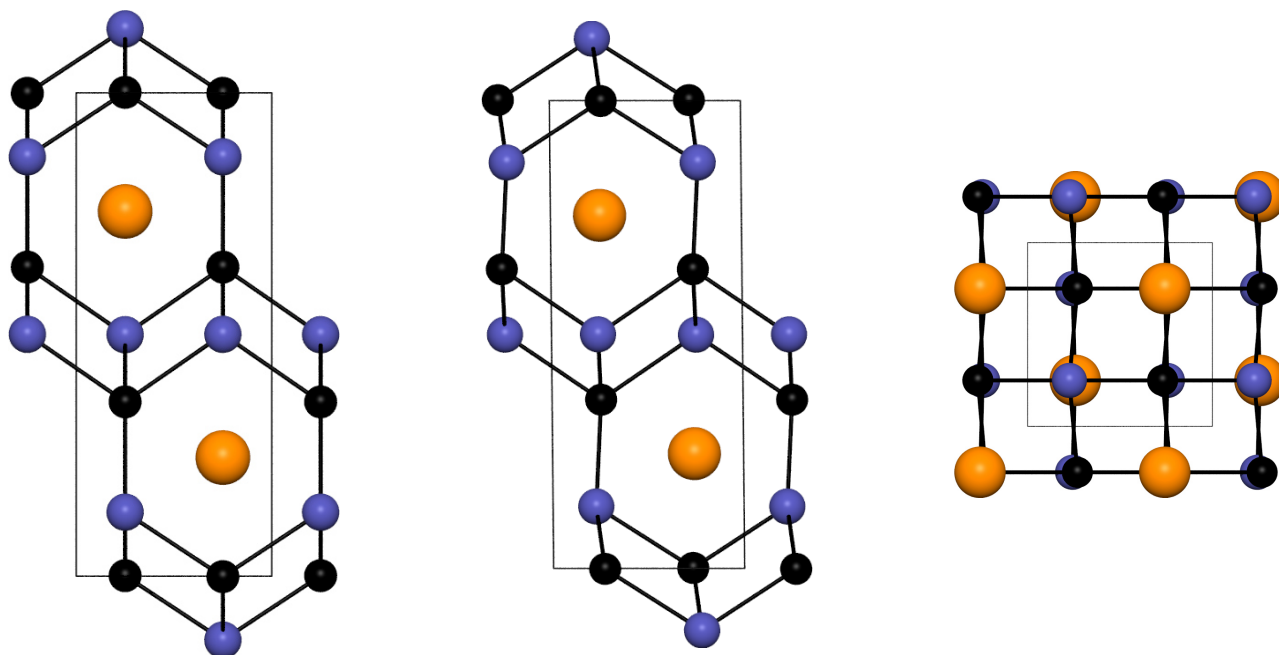


Abb. 3.148.: Kristallstruktur von  $\text{SrZn}_2\text{Sn}_2$  (orange: Sr, schwarz: Zn, blau: Sn); links: Blickrichtung entlang der  $a$ -Achse; Mitte: Blickrichtung entlang der  $b$ -Achse; rechts: Blickrichtung entlang der  $c$ -Achse.

Tabelle 3.72.: Kristallographische Parameter von  $\text{SrZn}_2\text{Sn}_2$  [386]

Verbindung	$\text{SrZn}_2\text{Sn}_2$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/m$ (Nr. 11)
$Z$	2
$a / \text{\AA}$	4,6323(6)
$b / \text{\AA}$	4,5992(5)
$c / \text{\AA}$	11,3765(15)
$\beta / ^\circ$	90,542(12)
$c/a$	2,456
$V / \text{\AA}^3$	242,36
$\rho_{\text{cryst.}} / \text{g/cm}^3$	6,247

Tabelle 3.73.: Ortsparameter des  $\text{SrZn}_2\text{Sn}_2$  [386]

Atom	Wyckoff-Pos.	Lagesym.	$x/a$	$y/b$	$z/c$
Sr	$2e$	m	0,2577(4)	$1/4$	0,75464(18)
Zn1	$2e$	m	0,2566(7)	$1/4$	0,3606(2)
Zn2	$2e$	m	0,7307(6)	$1/4$	0,0010(2)
Sn1	$2e$	m	0,2261(4)	$1/4$	0,13236(13)
Sn2	$2e$	m	0,7565(3)	$1/4$	0,49959(12)

---

( $d(\text{Zn1-Sn2}) = 2,73 - 2,79 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{Sn1-Zn2}) = 2,79 - 2,82 \text{ \AA}$ ). Vier verschiedene Abstände treten innerhalb der quadratischen Pyramide auf ( $d(\text{Zn2-Sn1/2}) = 2,60 - 2,82 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{Sn2-Zn1/2}) = 2,60 - 2,79 \text{ \AA}$ ). Die acht Zn- und acht Sn-Atome der ersten Koordinationssphäre der La-Atome weisen zehn unterschiedliche Abstände auf, die von  $d(\text{La-Sn1}) = 3,47 \text{ \AA}$  bis  $d(\text{La-Zn2}) = 3,73 \text{ \AA}$  reichen.

---

### 3.5.2 Synthese und Verdichtung

---

Die in diesem Kapitel vorgestellten Verbindungen wurden im Lichtbogenofen, wie in Kapitel 2.2.2.2 beschrieben, aus den Ausgangsstoffen Lanthan, Cer, Strontium, Mangan, Eisen, Nickel, Kupfer, Zink, Zinn und Silicium (vgl. Anhang Tabelle A.1) synthetisiert und anschließend drei Tage ausgelagert.  $\text{SrZn}_2\text{Sn}_2$  stellt eine Ausnahme dar und wurde, wie im Kapitel 2.2.2.1) beschrieben, im Widerstandsrohrföfen synthetisiert. Die Präparation ist, wie in Kapitel 2.2.1 beschrieben, durchgeführt worden. Die Ansätze und Synthesebedingungen finden sich im Anhang, Tabellen A.2 und A.3. Die Einwaagen der Ausgangsstoffe erfolgten wegen der Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Seltenerdmetalle im Handschuhkasten. Die Produkte sind an Luft stabil.

Die Verdichtung erfolgte mit FAST, wie in Kapitel 2.2.4 beschrieben, zu zylindrischen Formkörpern mit 10 mm Durchmesser. Die Silicide wurden oberhalb  $1140^\circ\text{C}$  gesintert, die Stannide außer  $\text{SrZn}_2\text{Sn}_2$  zwischen  $970$  bis  $1100^\circ\text{C}$  und  $\text{SrZn}_2\text{Sn}_2$  bei  $670^\circ\text{C}$ . Die Parameter sind in Tabelle A.4 (Anhang) zusammengefasst. Die zylindrischen Probenkörper wurden poliert, gewogen und die Maße bestimmt. Die Werte und die daraus berechneten Dichten (Kapitel 2.3.6) sind Tabelle A.5 zu entnehmen.

---

### 3.5.3 Röntgenographische Charakterisierung

---

Die Produkte wurden röntgenographisch untersucht und die Diffraktogramme mit der Rietveld-Methode angepasst. Die Literaturdaten dienten als Startpunkt der Anpassungen. Meist erfolgten Messungen nach der Synthese im Lichtbogenofen, nach der Auslagerung und nach der Verdichtung.

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Untersuchungen an den Phasen vorgestellt, die im  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ -Typ kristallisieren. Das Diffraktogramm, das von der Probe von  $\text{CeMn}_2\text{Si}_2$  nach der Verdichtung aufgenommen wurde, ist in Abbildung 3.149 aufgetragen. Aufnahmen nach der Synthese und Auslagerung wurden nicht durchgeführt. Das Diffraktogramm wurde bis auf drei Reflexe im Bereich von  $27^\circ$  angepasst. Die Zielphase wurde gebildet. Das Verhältnis der Reflexe zum Hintergrund ist zufriedenstellend. Die verfeinerten Parameter werden in Tabelle 3.74 mit den Literaturwerten verglichen und stimmen gut mit ihnen überein.

Die Phase  $\text{CeFe}_2\text{Si}_2$  wurde nach der Synthese und nach der Auslagerung röntgenographisch untersucht. Die beiden Diffraktogramme sind in Abbildung 3.150 dargestellt. Beide Pulverdiffraktogramme konnten auf Basis des bekannten Strukturmodells angepasst werden. Die kristallographischen Parameter sind den Tabellen 3.75 und 3.76 zu entnehmen. Zwei Reflexe bei  $25^\circ$  und  $44^\circ 2\theta$  verschwanden durch die Auslagerung nicht und konnten keiner Phase zugeordnet werden. Wegen der Absorption von Fe-haltigen Verbindungen ist die Qualität der Diffraktogramme schlecht. Die Gütewerte liegen im Bereich von zehn Prozent.

Die Diffraktogramme der Probe von  $\text{CeNi}_2\text{Si}_2$ , die nach der Synthese, nach der Auslagerung und nach der Verdichtung aufgezeichnet wurden, sind in Abbildung 3.151 gezeigt. Bei der Synthese im Lichtbogenofen bilden sich die Zielphase und eine geringe Verunreinigung. Ein Reflex bei  $40^\circ 2\theta$  konnte nicht angepasst werden. Nach der Auslagerung wird ein phasenreines Produkt erhalten. Nach der Verdichtung wird keine Änderung beobachtet. Ein Fremdreflex geringer Intensität konnte nicht angepasst werden und könnte von

---

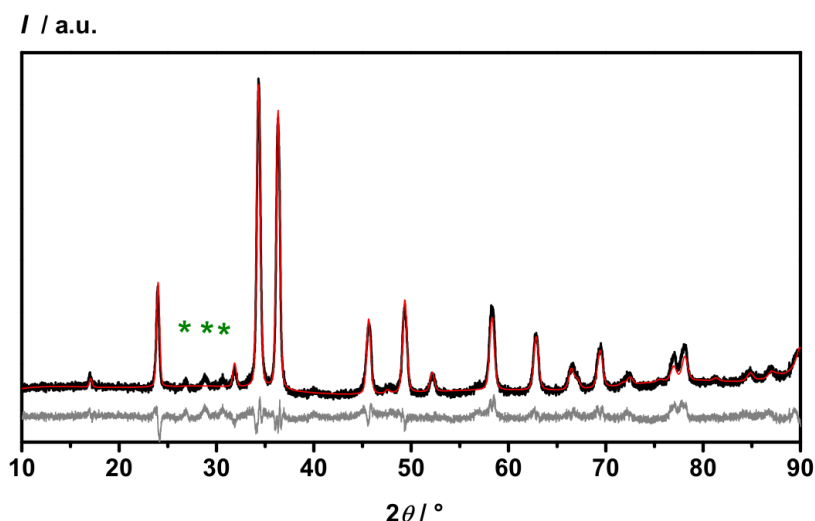


Abb. 3.149.: Pulverdiffraktogramm von  $\text{CeMn}_2\text{Si}_2$  (schwarz: beobachtet, rot: berechnet, grau: Differenz) nach Verdichtung, \* unidentifizierte Fremdreflexe.

Tabelle 3.74.: Vergleich der kristallographischen Parameter von  $\text{CeMn}_2\text{Si}_2$  mit den Literaturwerten (vgl. Tabellen 3.68/3.69) [390].

	Literatur	eigene Arbeit		Literatur	eigene Arbeit
$a / \text{\AA}$	3,986(5)	3,981(1)	Atom	$z/c$	
$c / \text{\AA}$	10,491(5)	10,436(1)	Si	0,372(1)	0,383(1)
Strahlung		Cu- $K_{\alpha,1}$			
$R_{\text{exp}} / \%$		2,42			
$R_{\text{wp}} / \%$		3,88			
$R_{\text{p}} / \%$		2,95			
$GoF$		1,60			

Tabelle 3.75.: Vergleich der kristallographischen Parameter von  $\text{CeFe}_2\text{Si}_2$  mit den Literaturwerten (vgl. Tabelle 3.68) [391].

	Literatur	eigene Arbeit	
		nach Synthese	nach Auslagerung
$a / \text{\AA}$	3,995(3)	3,996(1)	3,999(1)
$c / \text{\AA}$	9,863(4)	9,869(2)	9,878(1)
Strahlung		Cu- $K_{\alpha,1}$	
$R_{\text{exp}} / \%$		11,69	13,72
$R_{\text{wp}} / \%$		12,00	14,10
$R_{\text{p}} / \%$		9,43	10,90
$GoF$		1,03	1,03

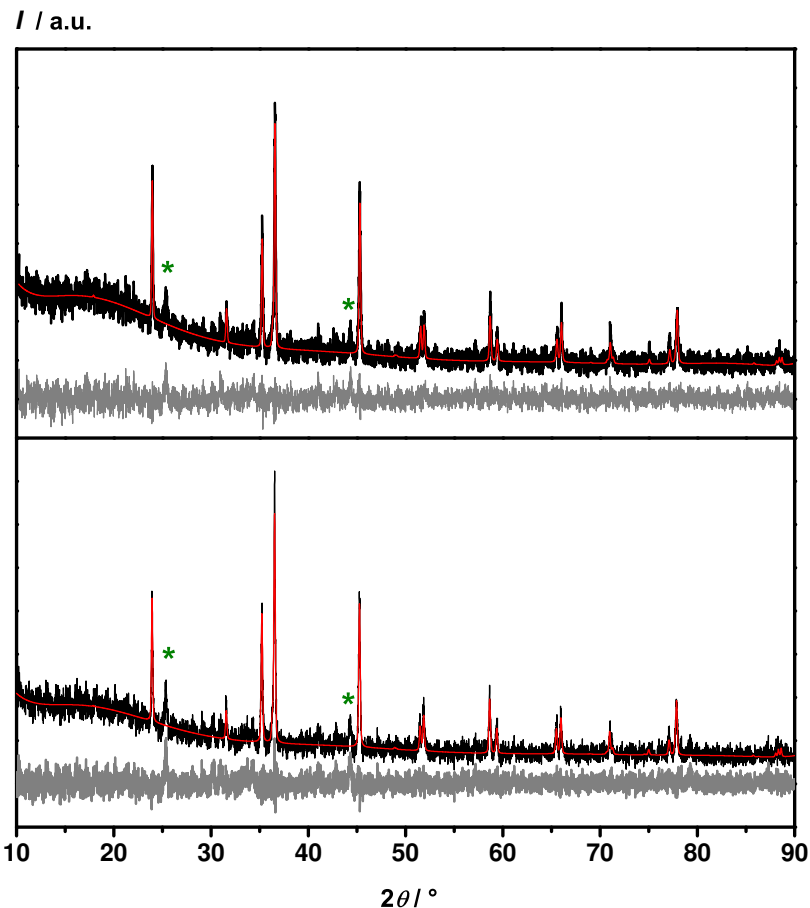


Abb. 3.150.: Pulverdiffraktogramme von  $\text{CeFe}_2\text{Si}_2$  (schwarz: beobachtet, rot: berechnet, grau: Differenz); oben: nach Synthese im Lichtbogenofen; unten: nach Auslagerung, \* unidentifizierte Fremdreﬂexe.

Tabelle 3.76.: Vergleich des Ortsparameters von  $\text{CeFe}_2\text{Si}_2$  mit den Literaturwerten (vgl. Tabelle 3.69) [391].

Atom	Literatur	eigene Arbeit	
		nach Synthese	nach Auslagerung
		$z/c$	
Si	0,372(6)	0,379(2)	0,369(2)

Oxidationsprodukten, die während der Messung gebildet wurden, stammen. Die Diffraktogramme haben ein sehr gutes Reflex-zu-Rauschen-Verhältnis. Die kristallographischen Parameter, die in den Tabellen 3.77 und 3.78 mit den Literaturdaten verglichen werden, stimmen mit diesen überein.

Die beiden Diffraktogramme, die von  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  nach der Auslagerung und nach der Verdichtung aufgenommen wurden, werden in Abbildung 3.152 verglichen. Beide Diffraktogramme belegen, dass die Probe phasenrein synthetisiert wurde und bei der Verdichtung keine Veränderung erfuhr. Die kristallographischen Parameter (Tabelle 3.79 und 3.80) sind mit den Literaturwerten nahezu identisch.

Die Ergebnisse der Probe  $\text{LaNi}_2\text{Si}_2$  werden in Abbildung 3.153 gezeigt. Die Diffraktogramme belegen, dass die gewählten Synthesebedingungen zu einem phasenreinen Produkt führten und die Probe sich durch die Verdichtung nicht veränderte. Die guten Reflex-zu-Rauschen-Verhältnisse und Anpassungen führen zu

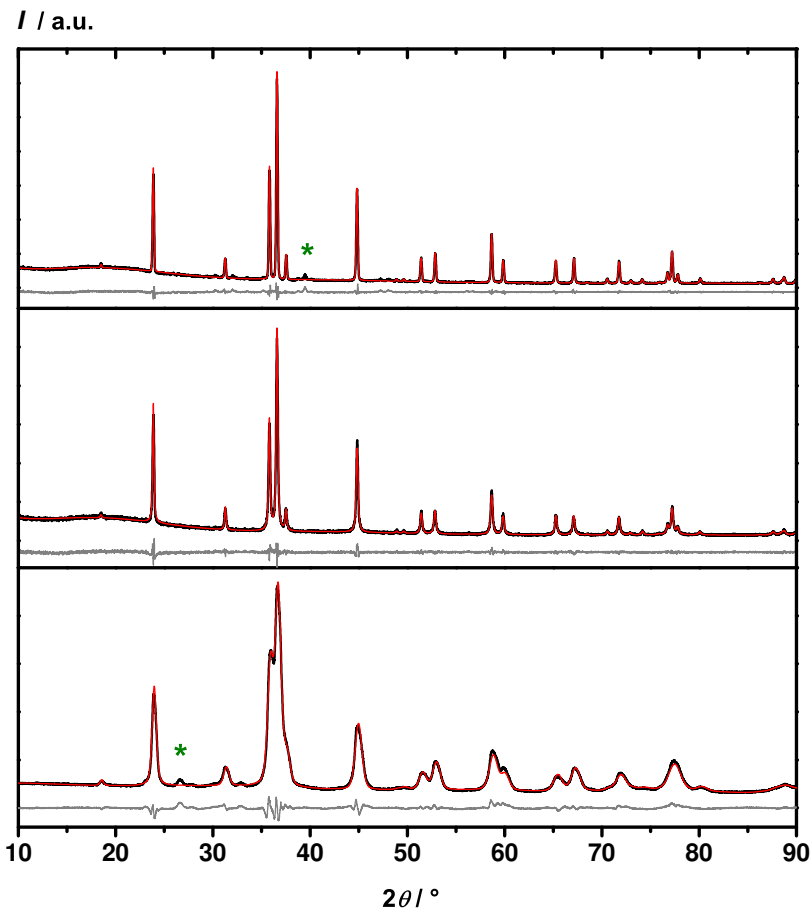


Abb. 3.151.: Pulverdiffraktogramme von  $\text{CeNi}_2\text{Si}_2$  (schwarz: beobachtet, rot: berechnet, grau: Differenz); oben: nach Synthese im Lichtbogenofen; Mitte: nach Auslagerung; unten: nach Verdichtung, \* unidentifizierte Fremdreflexe.

Tabelle 3.77.: Vergleich der kristallographischen Parameter von  $\text{CeNi}_2\text{Si}_2$  mit den Literaturwerten (vgl. Tabelle 3.68) [392].

	Literatur	eigene Arbeit		
		nach Synthese	nach Auslagerung	nach Verdichtung
$a / \text{\AA}$	4,035	4,039(1)	4,040(1)	4,030(1)
$c / \text{\AA}$	9,580	9,580(1)	9,573(1)	9,560(1)
Strahlung			$\text{Cu-}K_{\alpha,1}$	
$R_{\text{exp}} / \%$		5,23	3,39	1,31
$R_{\text{wp}} / \%$		5,67	5,30	4,41
$R_{\text{p}} / \%$		4,48	3,87	3,27
$GoF$		1,08	1,57	3,36

guten Restwerten (Tabelle 3.81). Die kristallographischen Parameter sind zur Literatur vergleichbar (siehe auch Tabelle 3.82).

Tabelle 3.78.: Vergleich des Ortsparameters von  $\text{CeNi}_2\text{Si}_2$  mit den Literaturwerten (vgl. Tabelle 3.69) [392].

Atom	Literatur	eigene Arbeit		
		nach Synthese	nach Auslagerung	nach Verdichtung
			$z/c$	
Si	0,371	0,372(1)	0,372(1)	0,371(1)

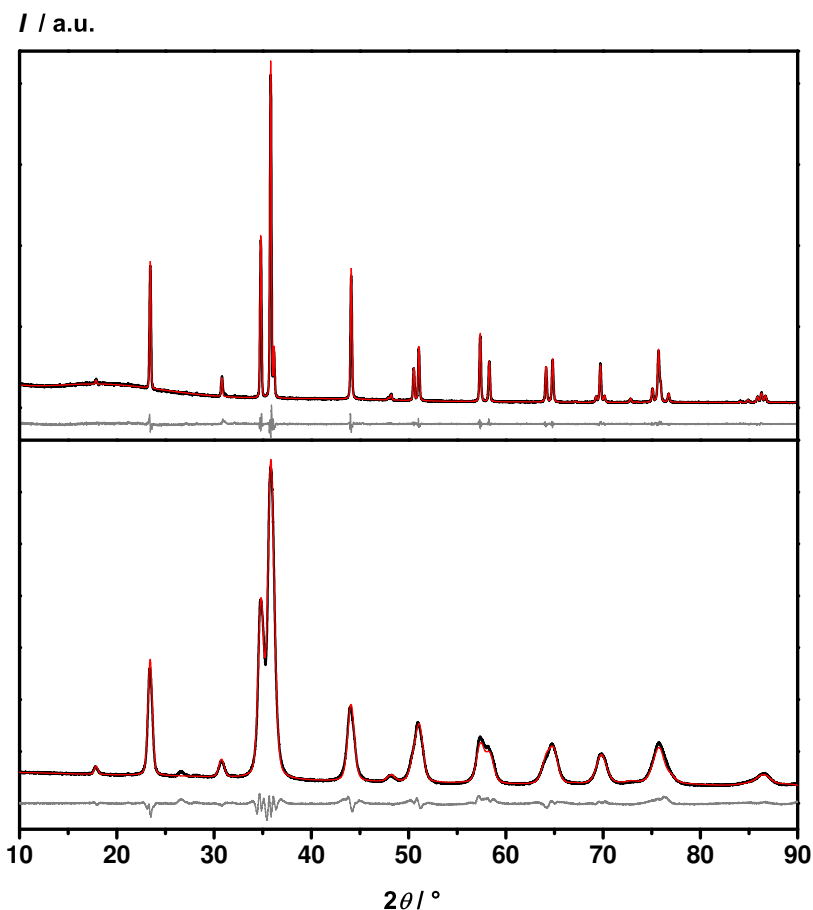


Abb. 3.152.: Pulverdiffraktogramme von  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  (schwarz: beobachtet, rot: berechnet, grau: Differenz); oben: nach der Auslagerung; unten: nach Verdichtung.

Die Ergebnisse von  $\text{LaCu}_2\text{Si}_2$ , das im  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ -Typ kristallisiert, sind in Abbildung 3.154 zusammengefasst. Ein Reflex gehört nicht zum Produkt und konnte auch keiner bekannten Phase zugeordnet werden. Der Gütewert der Anpassung des letzten Diffraktogramms, das im Reflexionsmodus aufgenommen wurde, ist deutlich höher. Die verfeinerten Parameter sind in den Tabellen 3.83 und 3.84 zusammengefasst. Sie stimmen gut mit den Literaturwerten überein.

Die röntgenographischen Untersuchungen von  $\text{CeNi}_2\text{Sn}_2$  (Abbildung 3.155) zeigen, dass die Phase nach der Synthese im Lichtbogenofen phasenrein vorlag. Weder die Auslagerung noch die Verdichtung veränderten die Probe. Die Gitterparameter sind in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten. Die kristallographischen Parameter sind in Tabelle 3.85 und 3.86 zusammengefasst.



Tabelle 3.79.: Vergleich der kristallographischen Parameter von  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  mit den Literaturwerten (vgl. Tabelle 3.68) [389].

	Literatur	eigene Arbeit	
		nach Auslagerung	nach Verdichtung
$a / \text{\AA}$	4,105	4,104(1)	4,099(1)
$c / \text{\AA}$	9,580	9,928(1)	9,897(1)
Strahlung		$\text{Cu-}K_{\alpha,1}$	
$R_{\text{exp}} / \%$		1,63	1,23
$R_{\text{wp}} / \%$		4,30	4,26
$R_{\text{p}} / \%$		3,21	3,17
$GoF$		2,63	3,47

Tabelle 3.80.: Vergleich des Ortsparameters von  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  mit den Literaturwerten (vgl. Tabelle 3.69) [389].

Atom	Literatur	eigene Arbeit	
		nach Auslagerung	nach Verdichtung
		$z/c$	
Si	0,379	0,378(1)	0,383(1)

Tabelle 3.81.: Vergleich der kristallographischen Parameter von  $\text{LaNi}_2\text{Si}_2$  mit den Literaturwerten (vgl. Tabelle 3.68) [388].

	Literatur	eigene Arbeit	
		nach Auslagerung	nach Verdichtung
$a / \text{\AA}$	4,111	4,113(1)	4,109(1)
$c / \text{\AA}$	9,69	9,704(1)	9,707(1)
Strahlung		$\text{Cu-}K_{\alpha,1}$	
$R_{\text{exp}} / \%$		3,31	1,37
$R_{\text{wp}} / \%$		4,20	13,99
$R_{\text{p}} / \%$		3,08	8,25
$GoF$		1,27	10,25

Tabelle 3.82.: Vergleich des Ortsparameters von  $\text{LaNi}_2\text{Si}_2$  mit den Literaturwerten (vgl. Tabelle 3.69) [388].

Atom	Literatur	eigene Arbeit	
		nach Auslagerung	nach Verdichtung
		$z/c$	
Si	0,352	0,365(1)	0,371(1)

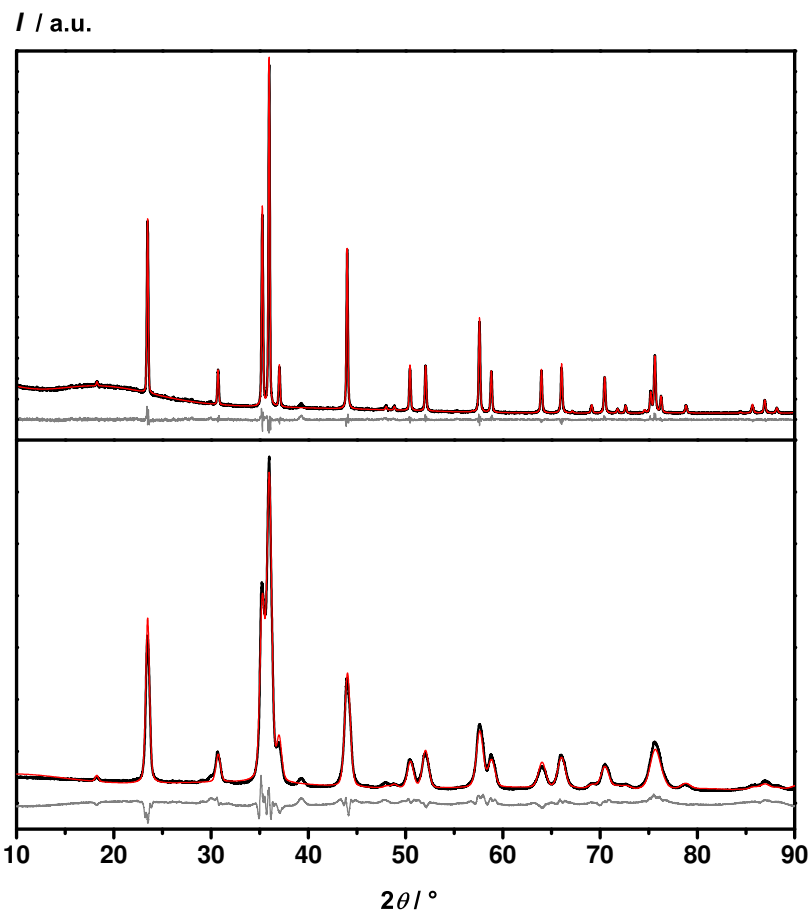


Abb. 3.153.: Pulverdiffraktogramme von  $\text{LaNi}_2\text{Si}_2$  (schwarz: beobachtet, rot: berechnet, grau: Differenz); oben: nach der Auslagerung; unten: nach Verdichtung.

Tabelle 3.83.: Vergleich der kristallographischen Parameter von  $\text{LaCu}_2\text{Si}_2$  mit den Literaturwerten (vgl. Tabelle 3.68) [389].

	Literatur	eigene Arbeit		
		nach Synthese	nach Auslagerung	nach Verdichtung
$a / \text{\AA}$	4,158	4,154(1)	4,159(1)	4,155(1)
$c / \text{\AA}$	9,950	9,930(2)	9,929(1)	9,915(1)
Strahlung			$\text{Cu-}K_{\alpha,1}$	
$R_{\text{exp}} / \%$		19,48	3,05	1,28
$R_{\text{wp}} / \%$		19,41	4,63	6,46
$R_{\text{p}} / \%$		14,34	3,05	4,95
$GoF$		1,00	1,52	5,03

Eine Probe von  $\text{CeCu}_2\text{Sn}_2$  wurde nach der Synthese, nach der Auslagerung im Rohofen und nach der Verdichtung mit Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Abbildung 3.156 zeigt die Ergebnisse. Die Probe ist phasenrein synthetisiert worden. Nach der Auslagerung wurden zusätzliche Reflexe, die keiner Phase zugeordnet werden konnten, beobachtet. Während der Verdichtung der Probe oder ihrer Messung, die

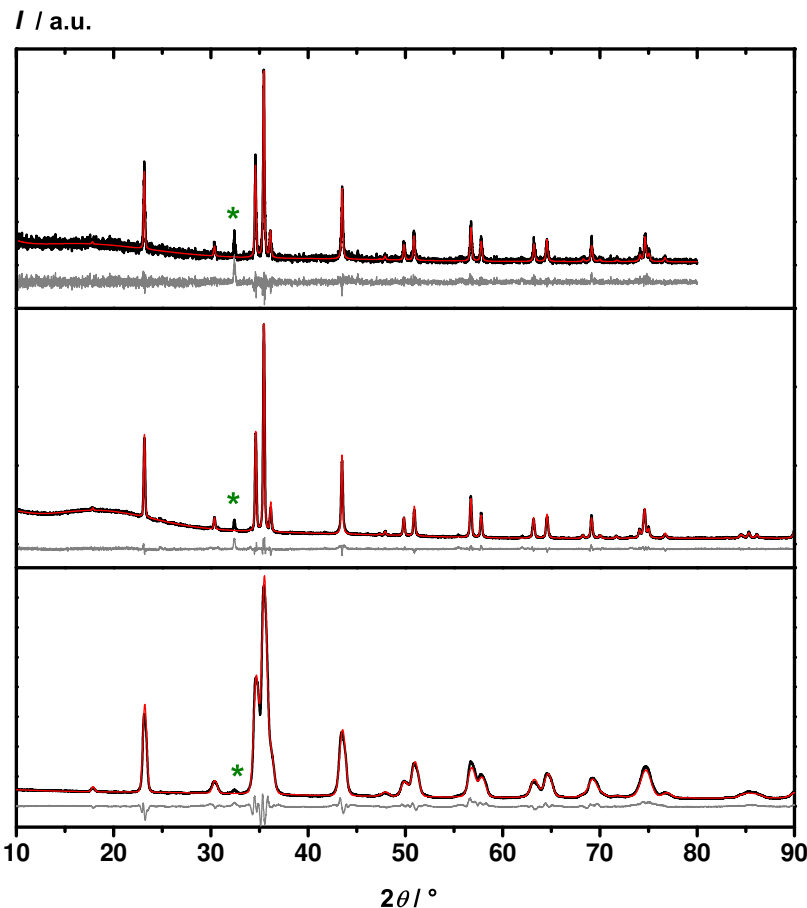


Abb. 3.154.: Pulverdiffraktogramme von  $\text{LaCu}_2\text{Si}_2$  (schwarz: beobachtet, rot: berechnet, grau: Differenz); oben: nach Synthese im Lichtbogenofen, Messung bei  $79,8^\circ 2\theta$  abgebrochen; Mitte: nach Auslagerung; unten: nach Verdichtung, \* unidentifizierte Fremdreflexe.

Tabelle 3.84.: Vergleich des Ortsparameters von  $\text{LaCu}_2\text{Si}_2$  mit den Literaturwerten (vgl. Tabelle 3.69) [389].

Atom	Literatur		eigene Arbeit	
		nach Synthese	nach Auslagerung	nach Verdichtung
			$z/c$	
Si	0,377	0,374(3)	0,377(1)	0,381(1)

an Luft durchgeführt wurde, zersetzte sie sich. Nebenphasen ( $\text{Sn}$ ,  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ ,  $\text{Cu}_4\text{O}_3$ ) konnten den Reflexen zugeordnet werden. Tabelle 3.87 enthält die kristallographischen Parameter. Die Gitter- und Ortsparameter (Tabelle 3.88) stimmen mit den Literaturwerten überein.

Die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen von  $\text{LaNi}_2\text{Sn}_2$  sind in Abbildung 3.157 dargestellt. Das gewünschte Produkt wurde nach der Synthese phasenrein erhalten. Die Auslagerung führte jedoch zur Bildung von Fremdphasen. Drei Reflexe werden detektiert und konnten keiner Phase zugeordnet werden. Diese nicht zugeordneten Reflexe waren nach der Verdichtung nicht mehr detektierbar. Zusätzlich trat dann jedoch ein Reflex bei  $21^\circ 2\theta$  auf, der ebenfalls nicht zugewiesen werden konnte. Die kristallographischen Parameter sind den Tabellen 3.89 und 3.90 zu entnehmen. Die Gitterparameter  $a$  sind mit

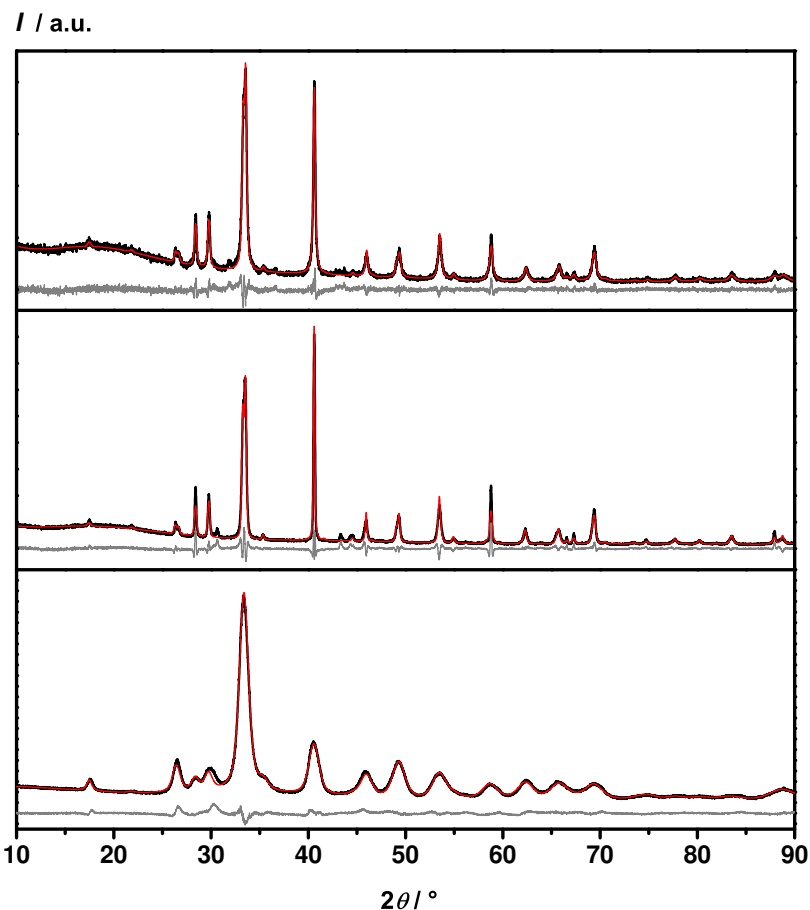


Abb. 3.155.: Pulverdiffraktogramme von  $\text{CeNi}_2\text{Sn}_2$  (schwarz: beobachtet, rot: berechnet, grau: Differenz); oben: nach Synthese im Lichtbogenofen; Mitte: nach Auslagerung; unten: nach Verdichtung.

Tabelle 3.85.: Vergleich der kristallographischen Parameter von  $\text{CeNi}_2\text{Sn}_2$  mit den Literaturwerten (vgl. Tabelle 3.70) [393].

	Literatur	eigene Arbeit		
		nach Synthese	nach Auslagerung	nach Verdichtung
$a / \text{\AA}$	4,409	4,437(1)	4,438(1)	4,442(1)
$c / \text{\AA}$	10,110	10,132(1)	10,146(1)	10,134(1)
Strahlung			$\text{Cu-}K_{\alpha,1}$	
$R_{\text{exp}} / \%$		6,54	4,39	1,94
$R_{\text{wp}} / \%$		7,58	10,86	4,48
$R_{\text{p}} / \%$		5,72	7,33	3,30
$GoF$		1,16	2,47	2,31

den Literaturwerten vergleichbar. Die verfeinerten Gitterparameter  $c$  sind im Experiment untereinander gleich, aber kleiner als der Literaturwert. Trotz der guten Anpassung des mittleren Diffraktogramms ist das gewichtete Residuum hoch und damit der Gütewert größer drei. Die Ortsparameter sind vergleichbar mit den Literaturwerten.

Tabelle 3.86.: Vergleich der Ortsparameter von  $\text{CeNi}_2\text{Sn}_2$  mit den Literaturwerten (vgl. Tabelle 3.71) [393].

Atom	Literatur		eigene Arbeit	
		nach Synthese	nach Auslagerung	nach Verdichtung
			$z/c$	
Ce	0,755	0,758(1)	0,758(1)	0,759(1)
Ni2	0,122	0,124(1)	0,125(1)	0,124(2)
Sn2	0,374	0,382(3)	0,381(1)	0,371(1)

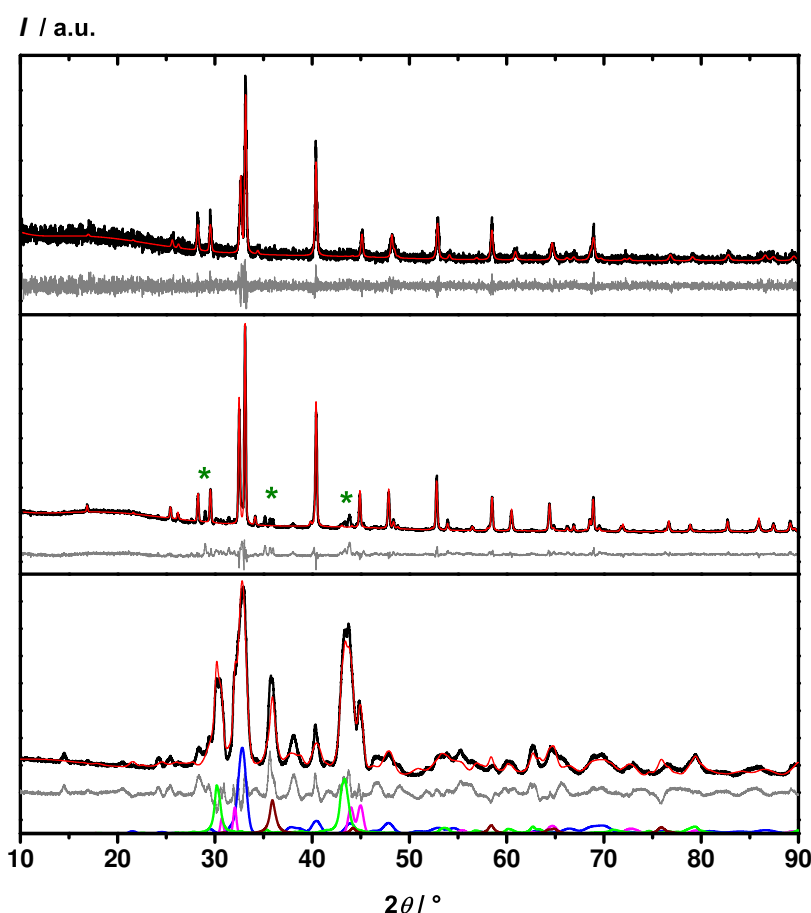


Abb. 3.156.: Pulverdiffraktogramme von  $\text{CeCu}_2\text{Sn}_2$  (schwarz: beobachtet, rot: berechnet, grau: Differenz, blau: Zielphase berechnet, rosa: elementares Zinn berechnet, grün:  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  berechnet, braun:  $\text{Cu}_4\text{O}_3$  berechnet); oben: nach Synthese im Lichtbogenofen; Mitte: nach Auslagerung; unten: nach Verdichtung mit Korrosionsprodukten, \* unidentifizierte Fremdreflexe.

Die Diffraktogramme von  $\text{LaCu}_2\text{Sn}_2$  (Abbildung 3.158) konnten auf Basis des Strukturmodells angepasst werden. Zusätzlich wurde ein Reflex mit geringer Intensität bei  $42^\circ 2\theta$  beobachtet, der keiner anderen Phase zuzuordnen war. Durch die Auslagerung wurde die Kristallinität der Probe besser und ein weiterer Reflex bei  $30^\circ 2\theta$  wurde detektiert. Die Gitter- und Ortsparameter (Tabelle 3.91 und 3.91) sind in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten. Die Gütewerte der drei Anpassungen liegen in einem akzeptablen Bereich.

Tabelle 3.87.: Vergleich der kristallographischen Parameter von  $\text{CeCu}_2\text{Sn}_2$  mit den Literaturwerten (vgl. Tabelle 3.70) [394].

	Literatur	eigene Arbeit	
		nach Synthese	nach Auslagerung
$a / \text{\AA}$	4,458(2)	4,456(1)	4,457(1)
$c / \text{\AA}$	10,484(9)	10,398(1)	10,486(1)
Strahlung		$\text{Cu-}K_{\alpha,1}$	
$R_{\text{exp}} / \%$		21,98	4,07
$R_{\text{wp}} / \%$		21,19	9,49
$R_{\text{p}} / \%$		15,97	6,50
$GoF$		0,96	2,33

Tabelle 3.88.: Vergleich der Ortsparameter von  $\text{CeCu}_2\text{Sn}_2$  mit den Literaturwerten (vgl. Tabelle 3.71) [394].

Atom	Literatur	eigene Arbeit	
		nach Synthese	nach Auslagerung
		$z/c$	
Ce	0,761	0,761(1)	0,759(1)
Cu2	0,126	0,129(1)	0,122(1)
Sn2	0,363	0,364(1)	0,359(1)

Tabelle 3.89.: Vergleich der kristallographischen Parameter von  $\text{LaNi}_2\text{Sn}_2$  mit den Literaturwerten (vgl. Tabelle 3.70) [395].

	Literatur	eigene Arbeit	
		nach Synthese	nach Auslagerung
$a / \text{\AA}$	4,459	4,459(2)	4,465(1)
$c / \text{\AA}$	10,300	10,174(3)	10,191(1)
Strahlung		$\text{Cu-}K_{\alpha,1}$	
$R_{\text{exp}} / \%$		6,14	3,62
$R_{\text{wp}} / \%$		6,26	12,34
$R_{\text{p}} / \%$		4,76	7,31
$GoF$		1,02	3,41

$\text{SrZn}_2\text{Sn}_2$  kristallisiert im  $\text{SrPd}_2\text{Bi}_2$ -Typ. Zur Anpassung des Diffraktogramms (Abbildung 3.159), das nach der Synthese im Widerstandsrohröfen aufgenommen wurde, sind die Gitter-, die Ortsparameter  $x/a$  und  $z/c$  und der monokline Winkel aller Lagen verfeinert worden. Die aufgenommenen Reflexe konnten der Phase  $\text{SrZn}_2\text{Sn}_2$  zugeordnet werden. Zusätzliche Reflexe wurden beobachtet, die keiner Phase zugeordnet werden konnten. Die Gitterparameter und der monokline Winkel  $\beta$  stimmen mit den Literaturwerten überein

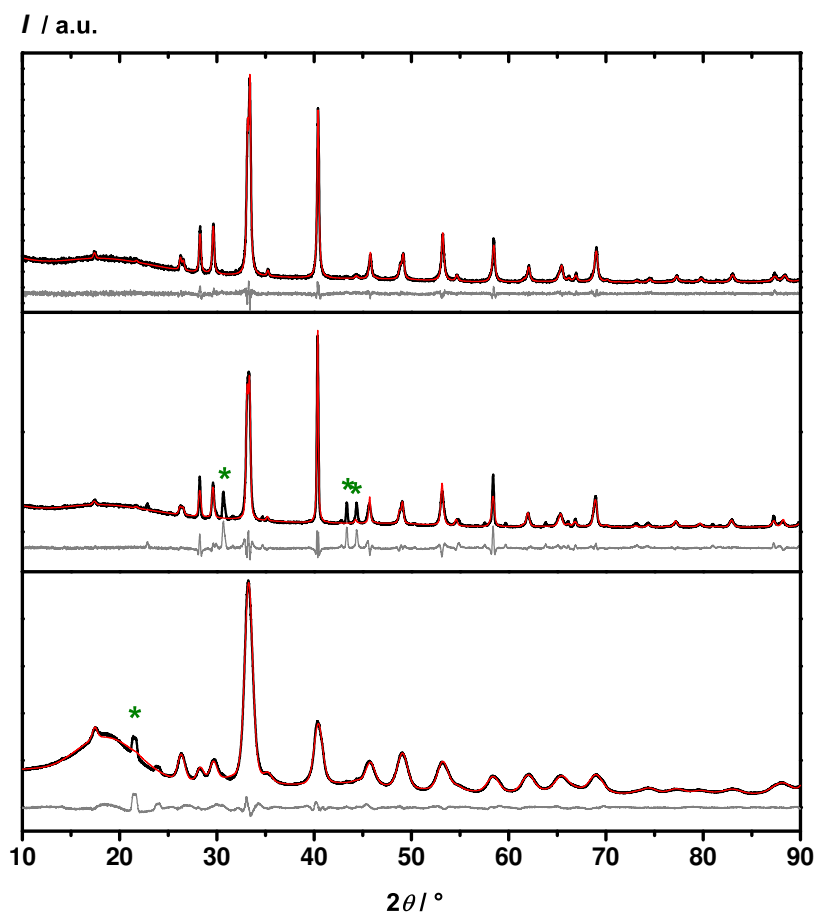


Abb. 3.157.: Pulverdiffraktogramme von  $\text{LaNi}_2\text{Sn}_2$  (schwarz: beobachtet, rot: berechnet, grau: Differenz); oben: nach Synthese im Lichtbogenofen; Mitte: nach Auslagerung; unten: nach Verdichtung, \* unidentifizierte Fremdreflexe.

Tabelle 3.90.: Vergleich der Ortsparameter von  $\text{LaNi}_2\text{Sn}_2$  mit den Literaturwerten (vgl. Tabelle 3.71) [395].

Atom	Literatur	eigene Arbeit	
		nach Synthese	nach Auslagerung
		$z/c$	
La	0,755	0,758(3)	0,758(1)
Ni2	0,122	0,123(2)	0,123(1)
Sn2	0,374	0,379(2)	0,386(1)

(Tabelle 3.93). Auch die berechneten Ortsparameter sind zu den Literaturwerten vergleichbar (Tabelle 3.94).

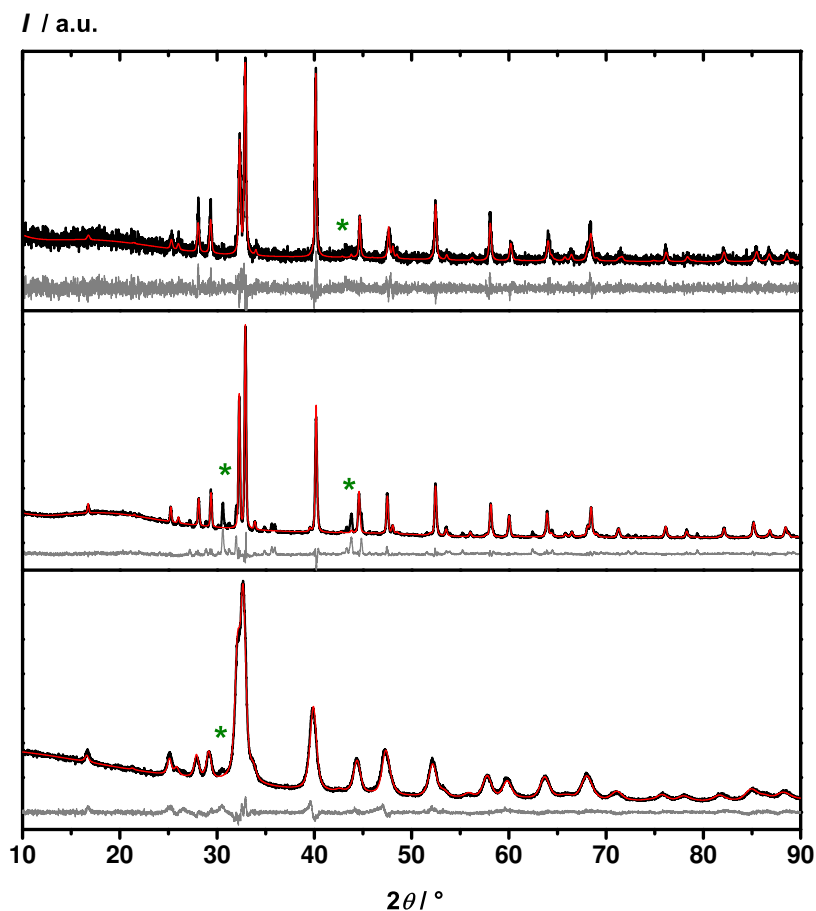


Abb. 3.158.: Pulverdiffraktogramme von  $\text{LaCu}_2\text{Sn}_2$  (schwarz: beobachtet, rot: berechnet, grau: Differenz); oben: nach Synthese im Lichtbogenofen; Mitte: nach Auslagerung; unten: nach Verdichtung, \* unidentifizierte Fremdreflexe.

Tabelle 3.91.: Vergleich der kristallographischen Parameter von  $\text{LaCu}_2\text{Sn}_2$  mit den Literaturwerten (vgl. Tabelle 3.70) [396].

	Literatur		eigene Arbeit	
		nach Synthese	nach Auslagerung	nach Verdichtung
$a / \text{\AA}$	4,481	4,483(1)	4,483(1)	4,499(1)
$c / \text{\AA}$	10,50	10,520(2)	10,567(1)	10,570(1)
Strahlung			$\text{Cu-}K_{\alpha,1}$	
$R_{\text{exp}} / \%$		23,08	4,07	3,16
$R_{\text{wp}} / \%$		21,44	9,99	4,52
$R_{\text{p}} / \%$		16,27	5,93	3,41
$GoF$		0,93	2,46	1,43



Tabelle 3.92.: Vergleich der Ortsparameter von  $\text{LaCu}_2\text{Sn}_2$  mit den Literaturwerten (vgl. Tabelle 3.71) [396].

Atom	Literatur		eigene Arbeit	
		nach Synthese	nach Auslagerung $z/c$	nach Verdichtung
La	0,761	0,759(2)	0,761(1)	0,758(1)
Cu2	0,121	0,125(2)	0,124(1)	0,125(1)
Sn2	0,370	0,375(4)	0,366(1)	0,354(1)

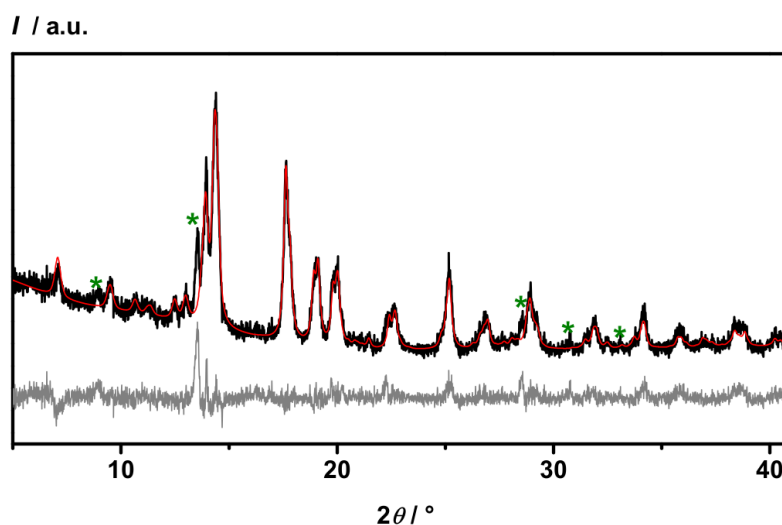


Abb. 3.159.: Pulverdiffraktogramm von  $\text{SrZn}_2\text{Sn}_2$  nach Synthese (schwarz: beobachtet, rot: berechnet, grau: Differenz), \* unidentifizierte Fremdreflexe.

Tabelle 3.93.: Vergleich der kristallographischen Parameter von  $\text{SrZn}_2\text{Sn}_2$  mit den Literaturwerten (vgl. Tabelle 3.72) [386].

	Literatur	eigene Arbeit
$a / \text{\AA}$	4,6323(6)	4,615(2)
$b / \text{\AA}$	4,5992(5)	4,566(3)
$c / \text{\AA}$	11,3756(15)	11,398(4)
$\beta / ^\circ$	90,542(12)	90,85(2)
Strahlung		Mo- $K_{\alpha,1}$
$R_{\text{exp}} / \%$		4,98
$R_{\text{wp}} / \%$		7,20
$R_p / \%$		5,25
$GoF$		1,45

Tabelle 3.94.: Vergleich der Ortsparameter von  $\text{SrZn}_2\text{Sn}_2$  mit den Literaturwerten (vgl. Tabelle 3.73) [386].

	$x/a$		$z/c$	
	Literatur	eigene Arbeit	Literatur	eigene Arbeit
Sr	0,255(8)	0,2577(4)	0,749(2)	0,75464(18)
Zn1	0,273(8)	0,2566(7)	0,365(3)	0,3606(2)
Zn2	0,714(6)	0,7307(6)	0,007(4)	0,0010(2)
Sn1	0,232(5)	0,2261(4)	0,132(2)	0,13236(13)
Sn2	0,768(4)	0,7565(3)	0,497(3)	0,49959(12)

### 3.5.4 Thermoelektrische Eigenschaften

An den Vertretern der Zintl-Verbindungen mit der Zusammensetzung 1:2:2, die in diesem Kapitel vorgestellt werden, wurden nach der Verdichtung Untersuchungen der thermoelektrischen Eigenschaften durchgeführt. Die elektrischen Leitfähigkeiten und Seebeck-Koeffizienten wurden simultan untersucht (vgl. Kapitel 2.3.2). Die thermischen Diffusivitäten, die spezifischen Wärmekapazitäten und die Dichten wurden bestimmt und die Wärmeleitfähigkeiten daraus berechnet (vgl. Kapitel 2.3.7, 2.3.5 und 2.3.6). Aus den so ermittelten Eigenschaften wurden die Gütwerte für die Verbindungen berechnet. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Charakterisierung vorgestellt und verglichen.

Die Kurven in Abbildung 3.160 präsentieren die Ergebnisse der Messungen der Seebeck-Koeffizienten und elektrischen Leitfähigkeiten der Verbindungen  $\text{CeMn}_2\text{Si}_2$ ,  $\text{CeFe}_2\text{Si}_2$ ,  $\text{CeNi}_2\text{Si}_2$ ,  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ ,  $\text{LaNi}_2\text{Si}_2$  und  $\text{LaCu}_2\text{Si}_2$ , die im  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ -Typ kristallisieren. Fünf der Verbindungen haben bei Raumtemperatur

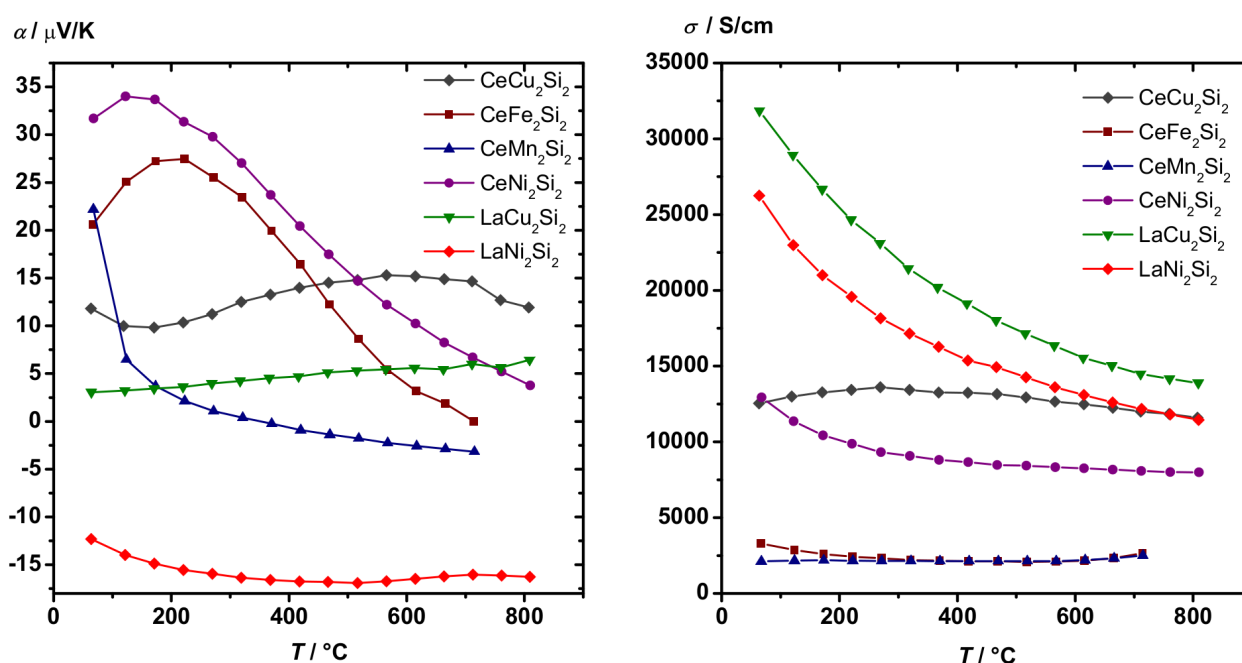


Abb. 3.160.: Thermoelektrische Charakterisierung von  $\text{CeMn}_2\text{Si}_2$ ,  $\text{CeFe}_2\text{Si}_2$ ,  $\text{CeNi}_2\text{Si}_2$ ,  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ ,  $\text{LaNi}_2\text{Si}_2$  und  $\text{LaCu}_2\text{Si}_2$  (1); links: Seebeck-Koeffizienten; rechts: elektrische Leitfähigkeiten.

positive Seebeck-Koeffizienten und sind somit p-Typ Leiter.  $\text{CeMn}_2\text{Si}_2$  zeigt jedoch einen p-/n-Übergang bei ca. 350 °C. Bei 70 °C beträgt der Seebeck-Koeffizient 22,2  $\mu\text{V/K}$  und nimmt mit steigender Temperatur rapide ab. Nach dem p-/n-Übergang sinkt der Seebeck-Koeffizient weiter bis auf -3  $\mu\text{V/K}$  bei 715 °C.  $\text{LaNi}_2\text{Si}_2$  ist ein n-Typ-Leiter, da die Seebeck-Koeffizienten über den gesamten Temperaturbereich negativ sind. Die Verbindung  $\text{CeFe}_2\text{Si}_2$  hat einen mit  $T$  steigenden Seebeck-Koeffizienten, der bei 220 °C ein Maximum von 27,5  $\mu\text{V/K}$  durchläuft. Danach fällt  $\alpha$  auf 0  $\mu\text{V/K}$  bei 715 °C. Die beiden Verbindungen  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  und  $\text{LaCu}_2\text{Si}_2$  unterscheiden sich in der Valenzelektronenzahl. Beide Phasen haben positive Seebeck-Koeffizienten, obwohl die Verbindung  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  ein zusätzliches Elektron pro Formeleinheit aufweist, welches jedoch offenbar keine Änderung der Leitungsmechanismus bewirkt. Beide Phasen weisen Elektronenlochleitung auf. Die Seebeck-Koeffizienten von  $\text{LaCu}_2\text{Si}_2$  steigen von 3  $\mu\text{V/K}$  auf 6,5  $\mu\text{V/K}$  an, die von  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  betragen etwa 13  $\mu\text{V/K}$ . Auch die Phasen  $\text{CeNi}_2\text{Si}_2$  und  $\text{LaNi}_2\text{Si}_2$  unterscheiden sich in ih-

rer Valenzelektronenzahl. Während  $\text{CeNi}_2\text{Si}_2$  positive Seebeck-Koeffizienten aufweist, hat die Verbindung  $\text{LaNi}_2\text{Si}_2$  trotz kleinerer Valenzelektronenzahl negative Seebeck-Koeffizienten, die mit  $T$  von  $12,3 \mu\text{V/K}$  auf  $16,3 \mu\text{V/K}$  abnehmen.  $\alpha$  von  $\text{CeNi}_2\text{Si}_2$  steigt bis  $120^\circ\text{C}$  von  $31,8 \mu\text{V/K}$  auf  $34,0 \mu\text{V/K}$  und durchläuft ein Maximum. Danach sinken die Werte auf  $3,8 \mu\text{V/K}$  bei  $810^\circ\text{C}$ . Die Seebeck-Koeffizienten beider Verbindungen wurden der Literatur zufolge bereits bis  $300\text{ K}$  untersucht [311, 313], wobei ebenfalls gezeigt wurde, dass  $\text{CeNi}_2\text{Si}_2$  einen höheren und positiven Seebeck-Koeffizienten bei RT aufweist als  $\text{LaNi}_2\text{Si}_2$ . Die elektrischen Leitfähigkeiten der Verbindungen  $\text{CeFe}_2\text{Si}_2$  und  $\text{CeMn}_2\text{Si}_2$  sind deutlich geringer, verglichen mit den anderen Vertretern. Des Weiteren sind sie näherungsweise konstant im betrachteten Temperaturbereich.  $\sigma$  von  $\text{CeMn}_2\text{Si}_2$  steigt leicht von  $2118 \text{ S/cm}$  auf  $2503 \text{ S/cm}$ . Die elektrische Leitfähigkeit von  $\text{CeFe}_2\text{Si}_2$  nimmt zunächst von  $3300 \text{ S/cm}$  ab und durchläuft ein Minimum von  $2083 \text{ S/cm}$  bei  $520^\circ\text{C}$ . Danach steigt  $\sigma$  auf  $2658 \text{ S/cm}$  bei  $714^\circ\text{C}$ . Die beiden Ce-haltigen Verbindungen,  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  und  $\text{CeNi}_2\text{Si}_2$ , zeigen ähnliche elektrische Leitfähigkeiten. Gleiches gilt für die beiden La-haltigen Phasen.  $\sigma$  von  $\text{CeNi}_2\text{Si}_2$  fällt von  $12936 \text{ S/cm}$  auf  $7985 \text{ S/cm}$ . Metallisches Verhalten kann bei  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  erst bei höheren Temperaturen beobachtet werden. Die Leitfähigkeit durchläuft ein Maximum von  $13258 \text{ S/cm}$  bei  $320^\circ\text{C}$ .  $\sigma$  der Verbindung  $\text{LaCu}_2\text{Si}_2$  fällt mit  $T$  von  $31847 \text{ S/cm}$  auf  $13890 \text{ S/cm}$  bei  $810^\circ\text{C}$ . Auch  $\text{LaNi}_2\text{Si}_2$  zeigt metallisches Verhalten.

Die Stannide  $\text{CeNi}_2\text{Sn}_2$ ,  $\text{CeCu}_2\text{Sn}_2$ ,  $\text{LaNi}_2\text{Sn}_2$  und  $\text{LaCu}_2\text{Sn}_2$  (CeBe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>-Typ) wurden ebenfalls untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.161 zusammengefasst.  $\text{CeCu}_2\text{Sn}_2$  und  $\text{LaCu}_2\text{Sn}_2$  haben positive

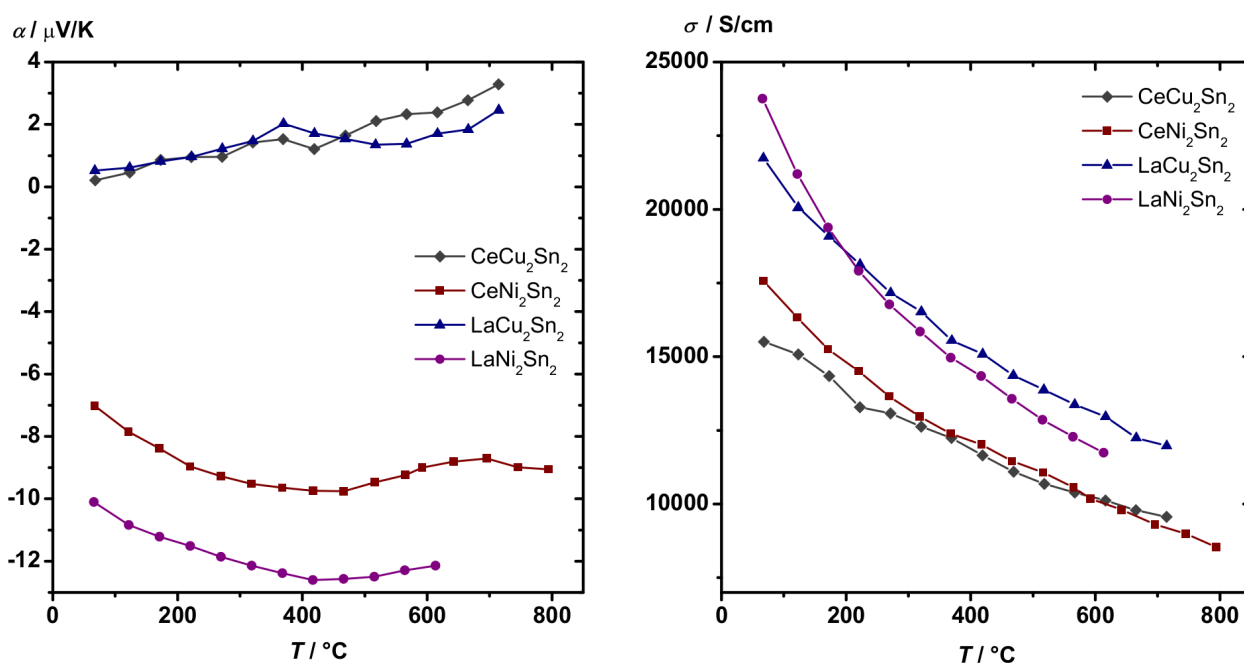


Abb. 3.161.: Thermoelektrische Charakterisierung von  $\text{CeNi}_2\text{Sn}_2$ ,  $\text{CeCu}_2\text{Sn}_2$ ,  $\text{LaNi}_2\text{Sn}_2$  und  $\text{LaCu}_2\text{Sn}_2$  (1); links: Seebeck-Koeffizienten; rechts: elektrische Leitfähigkeiten.

Seebeck-Koeffizienten, während die Werte von  $\text{CeNi}_2\text{Sn}_2$  und  $\text{LaNi}_2\text{Sn}_2$  negativ sind.  $\alpha$  von  $\text{CeCu}_2\text{Sn}_2$  und  $\text{LaCu}_2\text{Sn}_2$  steigt leicht von  $0 \mu\text{V/K}$  auf  $3 \mu\text{V/K}$ . Der Seebeck-Koeffizient von  $\text{CeNi}_2\text{Sn}_2$  nimmt von  $-7 \mu\text{V/K}$  auf  $-9,8 \mu\text{V/K}$  bei  $470^\circ\text{C}$  ab. Danach nimmt  $\alpha$  wieder auf  $-8,7 \mu\text{V/K}$  zu. Auch  $\text{LaNi}_2\text{Sn}_2$  zeigt bei  $420^\circ\text{C}$  ein Minimum von  $-12,6 \mu\text{V/K}$ . Die elektrischen Leitfähigkeiten zeigten eine Abhängigkeit vom Seltenerdmetall.  $\sigma$  von  $\text{LaNi}_2\text{Sn}_2$  nimmt von  $23752 \text{ S/cm}$  auf  $11742 \text{ S/cm}$  ab.  $\text{LaCu}_2\text{Sn}_2$  zeigt vergleichbare Werte ( $21739 - 11972 \text{ S/cm}$ ). Die beiden Ce-haltigen Phasen haben geringere und untereinander vergleichbare elektrische

Leitfähigkeiten (von 17574 bis 8537  $\text{S}/\text{cm}$  (Ni) und 15503 bis 9563  $\text{S}/\text{cm}$  (Cu)). Alle Phasen sind demnach Metalle oder Halbmetalle.

Die Ergebnisse der Messungen von  $\text{SrZn}_2\text{Sn}_2$  werden einzeln dargestellt (Abbildung 3.162), da nur diese Phase im  $\text{SrPd}_2\text{Bi}_2$ -Typ kristallisiert. Die Seebeck-Koeffizienten nehmen von 0,3  $\mu\text{V}/\text{K}$  bei Raumtemperatur

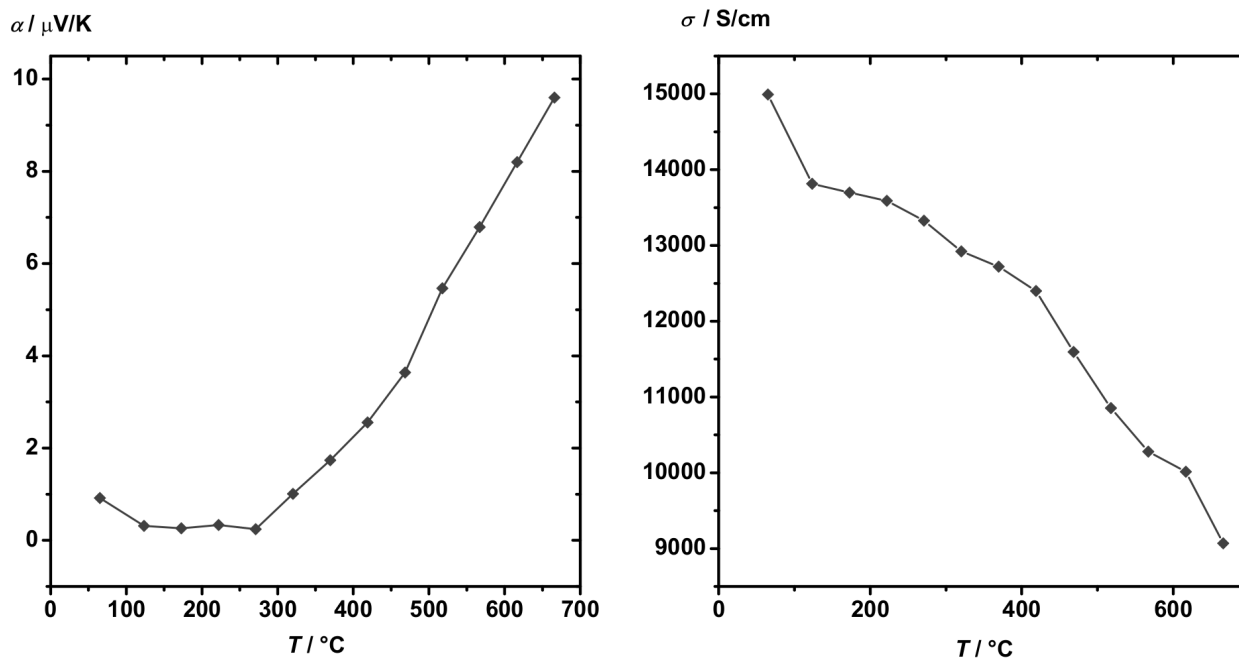


Abb. 3.162.: Thermoelektrische Charakterisierung von  $\text{SrZn}_2\text{Sn}_2$  (1); links: Seebeck-Koeffizienten; rechts: elektrische Leitfähigkeiten.

auf 9,6  $\mu\text{V}/\text{K}$  bei 670  $^\circ\text{C}$  zu. Die elektrischen Leitfähigkeiten nehmen von 14993  $\text{S}/\text{cm}$  auf 9069  $\text{S}/\text{cm}$  ab.  $\text{SrZn}_2\text{Sn}_2$  ist demnach ebenfalls metallisch.

Die Ergebnisse der Dichtebestimmungen finden sich in Tabelle 3.95. Alle Proben wiesen Verdichtungen oberhalb 96 % der theoretischen Dichte auf.

Die thermischen Diffusivitäten und die spezifischen Wärmekapazitäten der Verbindungen wurden bestimmt (Abbildung 3.163). Die gemessenen  $a$ -Werte liegen in einem weiten Bereich zwischen 0,01 und 0,15  $\text{cm}^2/\text{s}$ . Die niedrigsten thermischen Diffusivitäten wurden für  $\text{CeMn}_2\text{Si}_2$  und  $\text{CeFe}_2\text{Si}_2$  gefunden (0,022  $\text{cm}^2/\text{s}$  (Mn) und 0,012  $\text{cm}^2/\text{s}$  (Fe) bei Raumtemperatur). Sie liegen im gleichen Bereich wie die von  $\text{SrGaSn}$  (Kapitel 3.2.2.4), das die niedrigsten aller im Rahmen dieser Arbeit bestimmten thermischen Diffusivitäten aufweist.  $\text{LaCu}_2\text{Si}_2$  hat sowohl die höchste elektrische Leitfähigkeit als auch die höchsten thermischen Diffusivitäten,  $a$  nimmt mit  $T$  von 0,147  $\text{cm}^2/\text{s}$  auf 0,143  $\text{cm}^2/\text{s}$  ab. Die thermischen Diffusivitäten der anderen Verbindungen korrespondieren ebenfalls mit ihren elektrischen Leitfähigkeiten. Eine Ausnahme stellt  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  dar, deren Werte von  $a$  im Bereich derer von  $\text{LaNi}_2\text{Si}_2$  liegen, obwohl niedrigere Werte von  $\sigma$  bei  $T$  zwischen Raumtemperatur und 300  $^\circ\text{C}$  beobachtet wurden. Die spezifischen Wärmekapazitäten wurden mit dem Dulong-Petit'schen Gesetz berechnet (Tabelle 3.96).

Aus den Werten für  $a$ ,  $c_p$  und  $\rho$  wurden die Wärmeleitfähigkeiten und zusammen mit den Werten für  $\alpha$  und  $\sigma$  die Gütewerte von allen Verbindungen bestimmt. Die Ergebnisse für die Silicide sind in Abbildung 3.164 dargestellt. Die Wärmeleitfähigkeiten von  $\text{LaNi}_2\text{Si}_2$  sind am höchsten (35,1 - 34  $\text{W}/\text{mK}$ ), die von  $\text{CeFe}_2\text{Si}_2$  am niedrigsten (3,1 - 5,2  $\text{W}/\text{mK}$ ). Trotz mit steigender Temperatur abnehmender elektrischer

Tabelle 3.95.: Dichten und relative Verdichtung der Verbindungen  $ATM_2Tt_2$  ( $A = \text{Sr, La, Ce}$ ;  $TM = \text{Mn, Fe, Ni, Cu}$ ;  $Tt = \text{Si, Sn}$ ). (\* auf 100 % gesetzt)

Verbindung	$\rho_{\text{cryst.}}$	$\rho_{\text{pyc.}}$	$\rho_{\text{geo.}}$	$\frac{\rho_{\text{pyc.}}}{\rho_{\text{cryst.}}}$ %
		g/cm <sup>3</sup>		
CeCu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	6,423	6,429	6,428	100*
CeCu <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub>	8,044	7,741	7,486	96,2
CeFe <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	6,475	6,553	6,216	100*
CeMn <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	6,148	6,036	5,915	98,2
CeNi <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	6,664	6,653	6,354	99,8
CeNi <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub>	8,227	8,101	8,103	98,5
LaCu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	6,248	6,171	5,891	98,8
LaCu <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub>	7,889	7,626	7,444	96,7
LaNi <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	6,341	6,262	6,154	98,8
LaNi <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub>	8,023	8,015	7,627	99,9
SrZn <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub>	6,304	6,129	6,101	97,2

Leitfähigkeiten steigen die Wärmeleitfähigkeiten (außer LaNi<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>) mit  $T$ , was auf steigende Beiträge der Gitterleitfähigkeiten schließen lässt. Der Gütewert von CeNi<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> durchläuft ein Maximum von 0,047 bei 120 °C und fällt mit  $T$  auf 0. CeFe<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> weist ebenfalls ein Maximum bei niedrigen Temperaturen auf ( $zT(220\text{ °C}) = 0,032$ ). Die Gütewerte von LaNi<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> und CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> nehmen mit  $T$  auf 0,01 zu, die  $zT$ -Werte von LaCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> und CeMn<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> sind null. Die Seebeck-Koeffizienten sind bei den Siliciden für die Gütewerte ausschlaggebend, da sich thermische und elektrische Leitfähigkeiten gegenseitig ausgleichen.

Die Wärmeleitfähigkeiten der Stannide liegen im Bereich von 11,7 W/mK bis 21,1 W/mK (Abbildung 3.165). Die Abhängigkeit vom Seltenerdmetall, die sich bei der Messung der elektrischen Leitfähigkeiten erkennen ließ, wird auch bei den Wärmeleitfähigkeiten offensichtlich. Die beiden La-haltigen Phasen haben die höheren Werte von  $\kappa$ . Sie steigen mit  $T$  von 17,8 W/mK auf 20,7 W/mK bei LaCu<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub> und von 19,4 W/mK auf 20,7 W/mK bei LaNi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>. Die niedrigeren elektrischen Leitfähigkeiten der Ce-haltigen Phasen äußern sich auch in den niedrigeren Wärmeleitfähigkeiten, die wiederum untereinander vergleichbare Werte haben. Auffällig ist, dass beide Kurven ein Maximum bei ca. 400 °C aufweisen ( $zT_{\text{max.}}(\text{CeNi}_2\text{Sn}_2) = 16,1\text{ W/mK}$ ,  $zT_{\text{max.}}(\text{CeCu}_2\text{Sn}_2) = 16,5\text{ W/mK}$ ) und die Werte dann bis 620 °C unter die bei RT gemessenen abnehmen. Dieses Phänomen konnte bei den Messungen von Seebeck-Koeffizienten und elektrischen Leitfähigkeiten nicht beobachtet werden. Die Gütewerte aller Stannide sind gering, da auch die Seebeck-Koeffizienten gering sind. LaNi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub> hat den höchsten Betrag des Seebeck-Koeffizienten und die höchste elektrische Leitfähigkeit und weist somit den höchsten Gütewert auf. Bei der Probe von CeCu<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub> ist es umgekehrt, daher sind die Gütewerte gering.

SrZn<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub> hat zu CeNi<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, CeNi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub> und CeCu<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub> vergleichbare elektrische Leitfähigkeiten. Die Wärmeleitfähigkeiten sind hingegen deutlich geringer (Abbildung 3.166).  $\kappa$  durchläuft ein Maximum von 12,4 W/mK bei 520 °C, was auch schon bei CeNi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub> und CeCu<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub> beobachtet wurde. Aus den niedrigen Seebeck-Koeffizienten resultieren geringe Gütewerte, die bis auf 0,007 steigen.

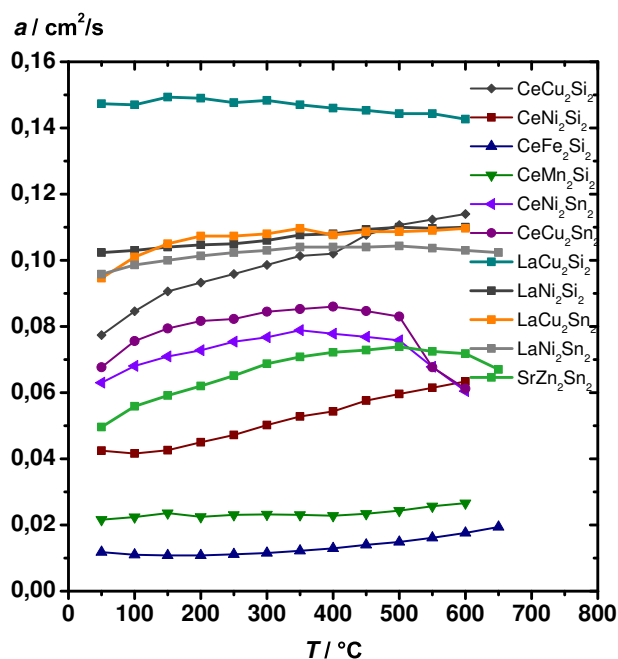


Abb. 3.163.: Thermische Diffusivitäten der Verbindungen des Typs  $ATM_2Tt_2$ .

Tabelle 3.96.: Spezifische Wärmekapazitäten von  $ATM_2Tt_2$  nach dem Dulong-Petit'schen Gesetz.

Verbindung	$c_P(\text{Dulong-Petit}) / \text{J/gK}$
$\text{CeCu}_2\text{Si}_2$	0,3857
$\text{CeCu}_2\text{Sn}_2$	0,2472
$\text{CeFe}_2\text{Si}_2$	0,4050
$\text{CeMn}_2\text{Si}_2$	0,4074
$\text{CeNi}_2\text{Si}_2$	0,3976
$\text{CeNi}_2\text{Sn}_2$	0,2520
$\text{LaCu}_2\text{Si}_2$	0,3859
$\text{LaCu}_2\text{Sn}_2$	0,2473
$\text{LaFe}_2\text{Si}_2$	0,4052
$\text{LaNi}_2\text{Si}_2$	0,3979
$\text{LaNi}_2\text{Sn}_2$	0,2521
$\text{SrZn}_2\text{Sn}_2$	0,2736

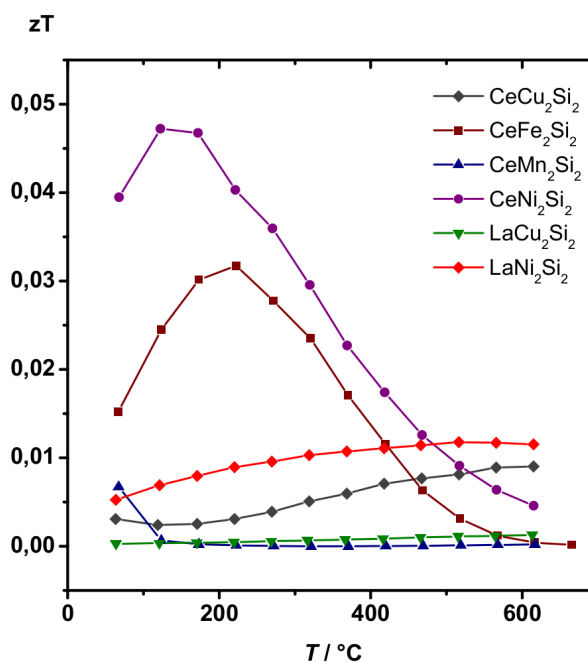
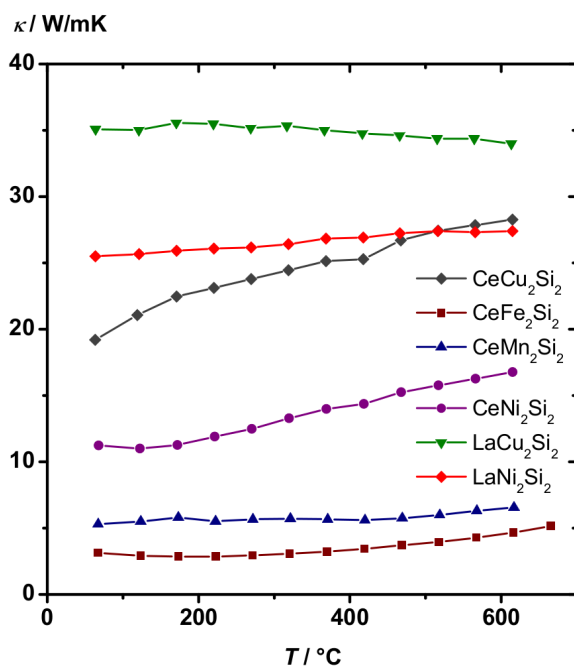


Abb. 3.164.: Thermoelektrische Charakterisierung von  $\text{CeMn}_2\text{Si}_2$ ,  $\text{CeFe}_2\text{Si}_2$ ,  $\text{CeNi}_2\text{Si}_2$ ,  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ ,  $\text{LaNi}_2\text{Si}_2$  und  $\text{LaCu}_2\text{Si}_2$  (2); links: Wärmeleitfähigkeiten; rechts: Gütewerte.

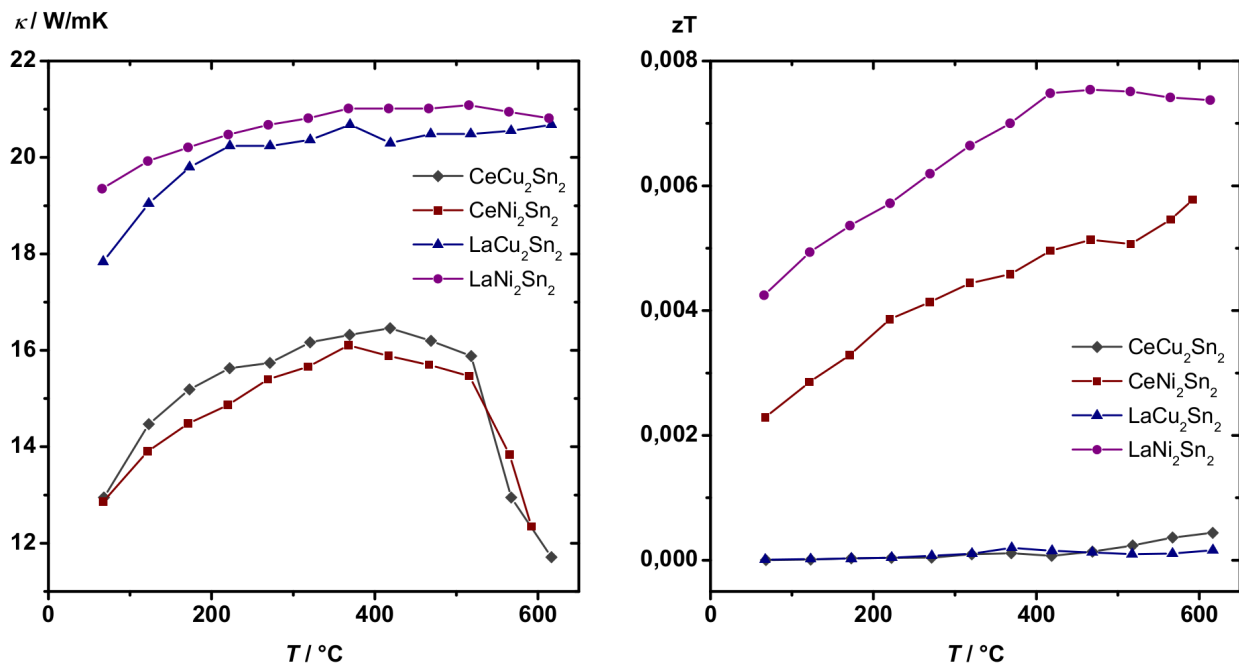


Abb. 3.165.: Thermoelektrische Charakterisierung von  $\text{CeNi}_2\text{Sn}_2$ ,  $\text{CeCu}_2\text{Sn}_2$ ,  $\text{LaNi}_2\text{Sn}_2$  und  $\text{LaCu}_2\text{Sn}_2$  (2); links: Wärmeleitfähigkeiten; rechts: Gütewerte.

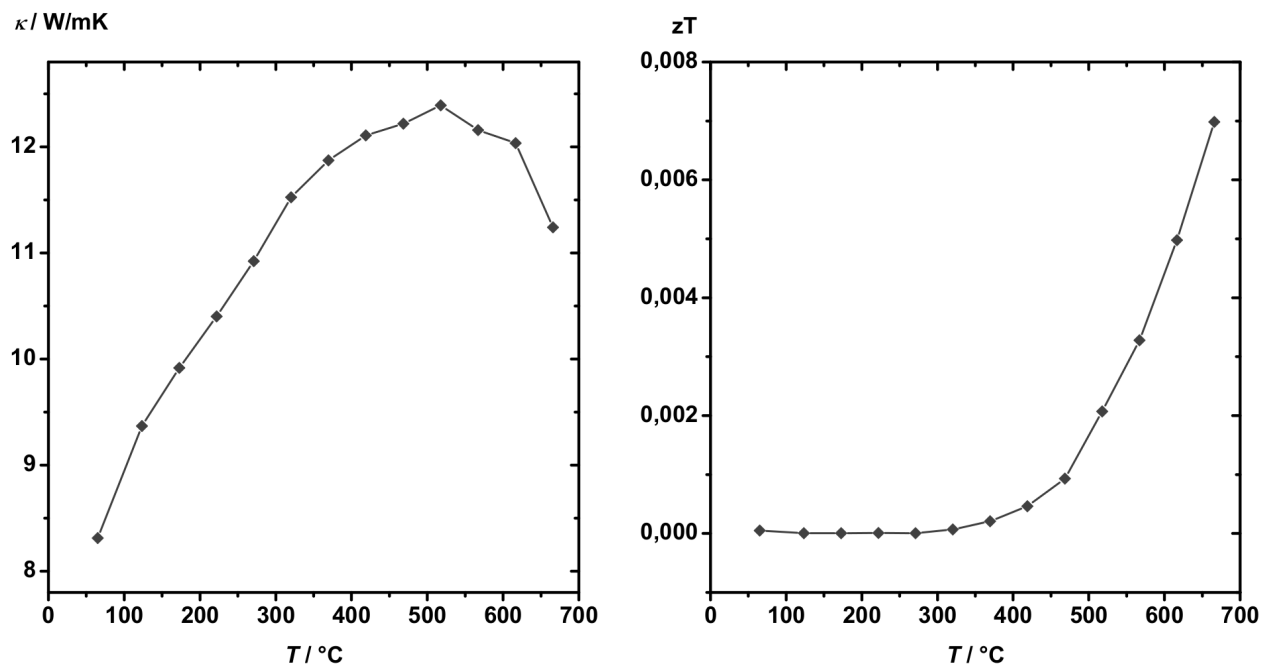


Abb. 3.166.: Thermoelektrische Charakterisierung  $\text{SrZn}_2\text{Sn}_2$  (2); links: Wärmeleitfähigkeiten; rechts: Gütewerte.



---

### 3.5.5 Diskussion

---

Die Phasen der Zusammensetzung  $ATM_2Tt_2$  kristallisieren alle mit Kristallstrukturen, die sich vom Aristotypen  $BaAl_4$  ableiten lassen. Die niedrigste Symmetrie wird bei  $SrZn_2Sn_2$  beobachtet, das im  $SrPd_2Bi_2$ -Strukturtyp kristallisiert. Die Proben wurden im Lichtbogenofen synthetisiert, ausgelagert und verdichtet. Da flüssiges Zink einen hohen Dampfdruck hat, wurde  $SrZn_2Sn_2$  im Widerstandsrohrföfen synthetisiert. Die Proben wurden röntgenographisch untersucht. Die Pulverdiffraktogramme von  $CeMn_2Si_2$ ,  $CeFe_2Si_2$  und  $LaCu_2Si_2$  zeigen Reflexe, die nicht zu den Zielphasen gehören. Die anderen Silicide wurden bereits nach der Synthese phasenrein erhalten.  $CeCu_2Sn_2$  lag ebenfalls nach der Synthese phasenrein vor, zersetzte sich aber wieder während der Auslagerung und Verdichtung. Die anderen Stannide weisen nach der Auslagerung Fremdreﬂexe auf, die nach der Verdichtung nicht mehr beobachtet wurden.  $SrZn_2Sn_2$  wurde mit geringen Verunreinigung hergestellt.

Die thermoelektrischen Eigenschaften aller Phasen wurden untersucht. Die Seebeck-Koeffizienten der Silicide sind bis auf  $LaNi_2Si_2$  positiv. Auch die  $\alpha$ -Werte von  $SrZn_2Sn_2$  sind positiv und nehmen mit  $T$  zu. Eine interessante ‘Paarung’ der Seebeck-Koeffizienten konnte bei den vier übrigen Stanniden beobachtet werden. Das Seltenerdmetall hat anscheinend keinen Einfluss auf die Werte von  $\alpha$ . Die Seebeck-Koeffizienten hängen nur vom Übergangsmetall ab. Die beiden Ni-Verbindungen haben negative und die beiden Cu-Verbindungen geringe und positive Werte. Der höchste, positive Seebeck-Koeffizient der Verbindungen, die in diesem Kapitel vorgestellt wurden, ist für  $CeNi_2Si_2$  bestimmt worden ( $\alpha(122\text{ °C}) = 34\text{ }\mu\text{V/K}$ ), der höchste, negative für  $LaNi_2Si_2$  ( $\alpha(516\text{ °C}) = -16,9\text{ }\mu\text{V/K}$ ). Simultan wurden die elektrischen Leitfähigkeiten in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Die beiden Verbindungen  $LaCu_2Si_2$  und  $LaNi_2Si_2$  weisen hohe elektrische Leitfähigkeiten auf, erstere die höchsten aller untersuchten Phasen ( $\sigma(64\text{ °C}) = 31847\text{ S/cm}$ ). Die Phasen  $CeMn_2Si_2$  und  $CeFe_2Si_2$  haben hingegen auffällig geringe elektrische Leitfähigkeiten.  $\sigma$  von  $SrZn_2Sn_2$  ist viermal größer als die elektrische Leitfähigkeit von  $SrZnSn$ , was vermutlich mit dem dreidimensionalen Gerüst in Verbindung steht. Bei den Stanniden tritt ein anderes Phänomen als bei den elektrischen Leitfähigkeiten auf. Die elektrischen Leitfähigkeiten hängen anscheinend nicht vom Übergangsmetall sondern vom Seltenerdmetall ab. Für die Stannide werden hohe elektrische Leitfähigkeiten beobachtet, die mit der Temperatur abnehmen. Die Verbindungen  $CeMn_2Si_2$ ,  $CeFe_2Si_2$  und  $CeCu_2Si_2$  haben hingegen fast konstante elektrische Leitfähigkeiten im untersuchten Temperaturbereich, können also als Halbleiter beschrieben werden.

Die Verdichtung mit der feldaktivierter Sintertechnik führte zu dichten Probenkörpern mit relativen Dichten größer 96 %, bezogen auf die kristallographische Dichte. Die Bestimmungen der spezifischen Wärmekapazitäten zeigte, dass die berechneten Werte (Dulong-Petit’schen Gesetz) vergleichbar mit den gemessenen sind. Mit den thermischen Diffusivitäten wurden die Wärmeleitfähigkeiten bestimmt. Die Verbindungen mit hohen elektrischen Leitfähigkeiten haben auch naturgemäß hohe Wärmeleitfähigkeiten. Die Wärmeleitfähigkeiten der Silicide sind wegen der hohen  $\sigma$ -Werte und der hohen spezifischen Wärmekapazitäten groß.  $LaCu_2Si_2$  hat die höchste Wärmeleitfähigkeit aller im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Verbindungen ( $\kappa(170\text{ °C}) = 35,6\text{ W/mK}$ ). Die Stannide haben ebenfalls hohe Wärmeleitfähigkeiten, die mit der elektrischen Leitfähigkeit korrelieren.  $SrZn_2Sn_2$  hat trotz vergleichbarer  $\sigma$ -Werte eine geringere Wärmeleitfähigkeit als  $CeCu_2Sn_2$ , was möglicherweise mit der niedrigeren Symmetrie der Kristallstruktur in Zusammenhang steht. Die Symmetrie hat einen Einfluss auf den Gitteranteil der Wärmeleitfähigkeit. Die maximalen Güterwerte der Verbindungen werden in Abbildung 3.167 verglichen. Die untersuchten Stannide weisen so geringe

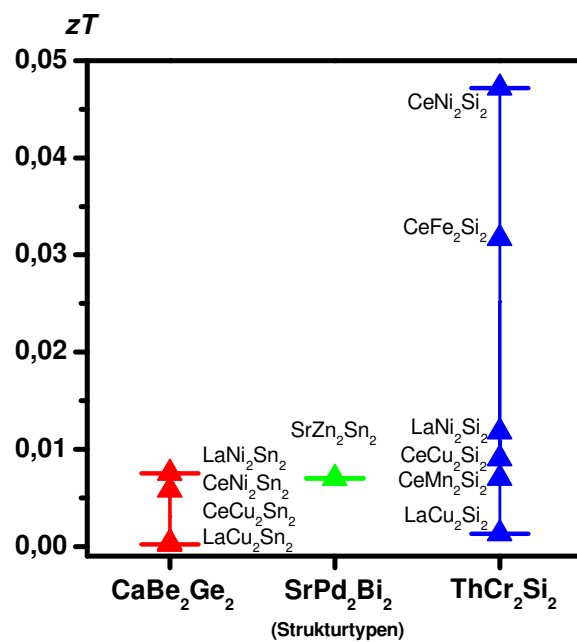


Abb. 3.167.: Vergleich der maximalen Gütewerte der Proben  $ATM_2 Tt_2$ .

Seebeck-Koeffizienten auf, dass auch die hohen elektrischen Leitfähigkeiten ihre Gütewerte nicht maßgeblich steigern können. Die  $zT$ -Werte der Silicide reichen von null bis zu 0,047 im Maximum bei 172 °C von CeNi<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>.

---

# Zusammenfassung und Ausblick

---



---

## 4 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden zahlreiche intermetallische Zintl-Phasen der Zusammensetzung 1-1-1 und 1-2-2 synthetisiert und eine systematische Studie der thermoelektrischen Eigenschaften mit dem Ziel durchgeführt, das Verständnis der Thermoelektrik zu erweitern und Struktur-Eigenschaftsbeziehungen zu ergründen. Bisher können die physikalischen Eigenschaften einer beliebigen Verbindung und somit das Potential zur thermoelektrischen Energieumwandlung nur unzureichend vorhergesagt werden. Die experimentellen Daten, die für die 28 vorgestellten Verbindungen ermittelt wurden, verringern für Zintl-Phasen die Wissenslücke zwischen Theorie und Experiment, wodurch zukünftig präzisere Vorhersagen getroffen werden können. 16 der synthetisierten Proben haben die Zusammensetzung 1-1-1 (Kapitel 3.2, 3.3), darunter befindet sich auch der vielversprechendste p-Typ-Vertreter  $\text{SrZnSn}$  (Kapitel 3.2.2). Zwölf Proben mit der Zusammensetzung 1-2-2 wurden charakterisiert (Kapitel 3.4, 3.5), darunter der vielversprechendste n-Typ-Vertreter  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$  (Kapitel 3.4.1). Die Möglichkeiten, die thermoelektrischen Eigenschaften durch Dotierung zu verbessern, wurden für  $\text{SrZnSn}$  und  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$  anhand 22 weiterer Proben untersucht (Kapitel 3.2.4, 3.4.2).

Insgesamt wurden 68 Elementgemenge (Ansätze Anhang A.2) im Widerstandsrohröfen (Kapitel 2.2.2.1), im Lichtbogenofen (Kapitel 2.2.2.2) oder im Hochfrequenz-Induktionsofen (Kapitel 2.2.2.3) mit dem Ziel der Charakterisierung der thermoelektrischen Eigenschaften zur Reaktion gebracht (Syntheseparameter Anhang A.3). Die pulverförmigen Proben wurden mit der feldassistierten Sinterstechnologie zu Formkörpern verdichtet, die meist nahezu keine Porositäten mehr aufwiesen (Kapitel 2.2.4, Verdichtungsparameter Anhang A.4, A.5). Neben den hier vorgestellten Verbindungen wurden weitere Elementgemenge auf der Suche nach intermetallischen Phasen erhitzt, die bisher in der Literatur nicht beschrieben wurden. Die Charakterisierung umfasste die Kristallstrukturanalyse zur Bestimmung der Zusammensetzung der Proben mittels Röntgenpulverdiffraktometrie und Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie (Kapitel 2.3.1). Die Kristallstrukturen der untersuchten Verbindungen lassen sich in neun Kristallstrukturtypen einordnen. Thermoelektrische Gütewerte als zentrale Größen für das Potential einer Verbindung, Wärme in Strom umzuwandeln, wurden aus den thermoelektrischen Eigenschaften berechnet: die Seebeck-Koeffizienten und die elektrischen Leitfähigkeiten der Proben wurden simultan bestimmt (Kapitel 2.3.2). Auch ortsaufgelöste Messungen wurden durchgeführt (Kapitel 2.3.3). Die Messungen der elektrischen Leitfähigkeiten zeigten, dass die meisten Phasen metallische Leiter sind. Sowohl p-Typ- als auch n-Typ-Leitfähigkeiten lagen vor und bei mehreren Phasen wurden p-/n-Übergänge beobachtet. Des Weiteren wurden thermische Diffusivitäten (Kapitel 2.3.7), Dichten (Kapitel 2.3.6) und spezifischen Wärmekapazitäten (Kapitel 2.3.5) bestimmt und daraus die Wärmeleitfähigkeiten berechnet. Ein Zusammenhang zwischen den Wärmeleitfähigkeiten und elektrischen Leitfähigkeiten wurde sichtbar. Es konnte gezeigt werden, dass trotz der Gültigkeit des Wiedemann-Franz'schen Gesetzes die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit von elektrischer Leitfähigkeit und Wärmeleitfähigkeit genutzt werden kann, um thermoelektrische Eigenschaften für einen bestimmten Temperaturbereich zu beeinflussen. Ladungsträgerkonzentrationen und -mobilitäten wurden für ausgewählte dotierten Proben gemessen (Kapitel 2.3.4) und der Einfluss der Dotierung untersucht.

Die Phasen mit der Zusammensetzung 1-1-1 kristallisieren in fünf Strukturtypen, deren Gruppe-Untergruppe-Beziehungen zu  $\text{AlB}_2$  und  $\text{BaAl}_4$  aufgezeigt wurden (Kapitel 3.2.1, 3.3.1). Synthetisiert, verdichtet und charakterisiert wurden sieben Verbindungen des Typs  $A\text{ZnSn}$  ( $A = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Eu}, \text{La}, \text{Sr}$ ,

Y, Yb) und SrGaSn sowie acht Verbindungen des Typs  $ATMTt$  ( $A = \text{La, Ce}$ ;  $TM = \text{Ni, Cu}$ ;  $Tt = \text{Si, Sn}$ ). Die thermoelektrischen Eigenschaften von  $AZnSn$  und SrGaSn wurden in Kapitel 3.2.2.4 vorgestellt, und die Gütewerte wurden im Zusammenhang mit den Kristallstrukturen diskutiert. Die Ergebnisse der Verbindungen des Typs  $ATMTt$  sind in Kapitel 3.3 zusammengefasst. Die zentrale Rolle der im Rahmen der Arbeit untersuchten Verbindungen kommt SrZnSn zu, das mit BaZnSn in Kapitel 3.2.3 gesondert behandelt wurde und den höchsten positiven Seebeck-Koeffizient von  $65,3 \mu\text{V/K}$  sowie den höchsten Gütewert von 0,12 aufweist. Die Gütewerte der Phasen, die im ZrBeSi-Typ kristallisieren, sind gleichzeitig auch die höchsten aller im Rahmen der Arbeit untersuchten Phasen. Aus dem Vergleich der Gütewerte kann für die 1-1-1-Verbindungen geschlossen werden, dass von Kristallstrukturen mit dem geringsten Symmetrieabbau, bezogen auf den Aristotyp, die höchsten Gütewerte erreicht werden können. Die röntgenographische Untersuchung der Pulver von LaCuSn und CeCuSn legte nahe, dass unter den Synthese- und Verdichtungsbedingungen jeweils polymorphe Phasenübergänge stattgefunden haben könnten. Die Synthesen im Lichtbogenofen führten zur Bildung der Hochtemperaturmodifikationen (Kapitel 3.3.3), die metastabil durch Abschrecken erhalten wurden. Auslagerung und Verdichtung führten zur Bildung der thermodynamisch stabileren Modifikationen. Auch für EuZnSn und YbZnSn wurden ähnliche Beobachtungen gemacht und daraufhin die Gitterparameter mit Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie verfeinert. Neben der Berechnung der Dichten und Volumenausdehnungskoeffizienten konnte aus den Daten abgeleitet werden, dass Phasenumwandlungen vorlagen (Kapitel 3.2.2.3). Bei den Temperaturen der Phasenumwandlungen änderten sich auch die thermoelektrischen Eigenschaften (Kapitel 3.2.2.4). Die Anpassung des Diffraktogramms von SrGaSn legte nahe, dass eine noch unbekannte Hochtemperaturmodifikation synthetisiert wurde, was wiederum durch die sich sprunghaft ändernden thermoelektrischen Eigenschaften gestützt wird. An SrGaSn wurden die niedrigsten Wärmeleitfähigkeiten und elektrischen Leitfähigkeiten bestimmt. Ausgehend von SrZnSn wurde eine theoretische Betrachtung des Verbesserungspotentials der thermoelektrischen Eigenschaften durchgespielt (Kapitel 3.2.3.5). Dotierungsversuche wurde mit Ca, Ba, La, Eu, Ga, Si und Sb unternommen, die Kristallstrukturen untersucht und die thermoelektrischen Eigenschaften der Proben bestimmt (Kapitel 3.2.4). Ein positiver Einfluss wurde vor allem auf die Wärmeleitfähigkeiten beobachtet. Hall-Messungen gaben Hinweise auf die Änderungen der Ladungsträgerkonzentrationen und -mobilitäten (Kapitel 3.2.4.5). Die n-Dotierungsversuche mit La-, Ga- oder Sb-Atomen beruhte auf der Annahme, dass die eingebrachten Elektronen mit den Elektronenlöchern, die im SrZnSn die Majoritätsladungsträger darstellen, rekombinieren. Daraus sollte eine Verringerung der Gesamtladungsträgerkonzentration und nach der Mott-Formel dann eine Erhöhung der Seebeck-Koeffizienten resultieren. Die Hall-Messungen zeigten, dass die Ladungsträgerkonzentrationen der dotierten Proben höher als die von SrZnSn war. Des Weiteren waren ab einem bestimmten Stoffmengenanteil der Dotierungsmittel die Hall-Konstanten negativ und die Proben n-Typ-Leiter, was den theoretischen Überlegungen entsprach. Anstelle einer Rekombination der Ladungsträger wurden demnach zusätzlich zu den Elektronenlöchern noch Elektronen induziert. Gemäß Gleichung 2.3 können bei steigendem Anteil der Elektronen die sinkenden, absoluten Seebeck-Koeffizienten erklärt werden, da  $\alpha_{x,p}$  positiv und  $\alpha_{x,n}$  negativ ist. Die gleichzeitige Abnahme der elektrischen Leitfähigkeiten beruht auf der Störung des Kristallgitters. Auch Anisotropie könnte eine Ursache sein, die mit Messungen am Einkristall belegt werden könnte.

Die untersuchten Proben der allgemeinen Zusammensetzung 1-2-2 kristallisieren in vier Strukturtypen. Die Gruppe-Untergruppe-Beziehungen zu  $\text{AlB}_2$  und  $\text{BaAl}_4$  wurden in Kapitel 3.4.1.1 und 3.5.1 behandelt. Zehn Verbindungen des Typs  $ATM_2Tt_2$  ( $A = \text{Ce, La}$ ;  $TM = \text{Cu, Fe, Mn, Ni}$ ;  $Tt = \text{Si, Sn}$ ),  $\text{SrZn}_2\text{Sn}_2$  und

---

$\text{CaAl}_2\text{Si}_2$  wurden synthetisiert, verdichtet und charakterisiert. Die thermoelektrischen Eigenschaften der Verbindungen wurden in Kapitel 3.5 beschrieben und in Zusammenhang mit den Kristallstrukturen diskutiert. In Übereinstimmung mit den Struktur-Eigenschaftsbeziehungen der 1-1-1-Verbindungen zeigen die Kristallstrukturen mit wenig Abweichung vom Aristotyp die höchsten Gütewerten. Eine Ausnahme bildet die Phase  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$ , die eine niedrigere Symmetrie als  $\text{ZrBeSi}$ , aber vergleichbare Gütewerte aufweist. Sie nimmt die zentrale Rolle unter den 1-2-2-Verbindungen ein, da für sie die höchsten negativen Seebeck-Koeffizienten beobachtet wurden (Kapitel 3.4.1). Das Potential zur Optimierung der thermoelektrischen Eigenschaften durch Dotierung wurde theoretisch betrachtet (Kapitel 3.4.1.5). Die Dotierungsversuche bestätigten die theoretischen Annahmen, da die Produkte bessere Gütewerte hatten als  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$  (Kapitel 3.4.2.4). An zwei Proben der Dotierungsreihe von  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$  wurden die Seebeck-Koeffizienten und die elektrischen Leitfähigkeiten simultan in Abhängigkeit vom Ort bei Raumtemperatur bestimmt, was Rückschlüsse auf die Homogenitäten der Formkörper zuließ. Des Weiteren wurden die Ergebnisse mit den Oberflächenuntersuchungen, die im Rasterelektronenmikroskop durchgeführt wurden, verglichen. Sowohl unter den Siliciden als auch unter den Stanniden konnten Vertreter identifiziert werden, die vergleichsweise hohe elektrische Leitfähigkeiten aufweisen. Die Obergrenze bezüglich der elektrischen Leitfähigkeiten der im Rahmen der Arbeit untersuchten Verbindungen bildet  $\text{LaCu}_2\text{Si}_2$  (Kapitel 3.5.4).

Aus den Ergebnissen lassen sich Strategien und zusätzliche Untersuchungen ableiten, die zur Verbesserung der thermoelektrischen Eigenschaften oder zur Erweiterung des Verständnisses der Materialien beitragen könnten. Da die n-Dotierung von  $\text{SrZnSn}$  bisher nicht vollständig verstandene Ergebnisse lieferte, könnten als entgegengesetzte Strategie weitere Elektronenlöcher in das System eingebracht werden. Na- oder K-Atome könnten auf der Sr-Position und In-, Ga- oder Al-Atome statt Zinn eingebracht werden. Durch Hall- und Seebeck-Messungen könnten elektrische Leitfähigkeiten, Seebeck-Koeffizienten, Hall-Konstanten und Ladungsträgerkonzentrationen in Bezug zu den Ergebnissen gebracht werden, die hier vorgestellt wurden. In der Reihe von  $\text{AZnSn}$  wurden n-Typ-leitende und p-Typ-leitende Materialien identifiziert. Die Untersuchung von Mischkristallreihen zwischen  $\text{SrZnSn}$  (p-Typ-Leiter) und  $\text{LaZnSn}$  oder  $\text{SrGaSn}$  (n-Typ-Leiter) gibt zum anderen Aufschluss darüber, bei welchem Stoffmengenanteil der p-/n-Übergang stattfindet und wann sich die Kristallstruktur ändert. Eine Überschneidung der beiden Beobachtungen würde auf eine Abhängigkeit der Seebeck-Koeffizienten von der Struktur hindeuten. Da bei  $\text{SrGaSn}$  Unstetigkeiten bei den thermoelektrischen Charakterisierungen auftraten, sollte mit Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie die Kristallstruktur untersucht und eine Beziehung zu den thermoelektrischen Eigenschaften hergestellt werden. Die Charakterisierung einer Mischkristallreihe auf der Übergangsmetall- oder Seltenerdmetalllage von isotypen Verbindungen sollte das Verbesserungspotential durch Dotierung darlegen und zu besseren thermoelektrischen Eigenschaften führen. Beispielsweise könnte die Mischkristallreihe  $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_2\text{Si}_2$  synthetisiert und charakterisiert werden, da solche Verbindungen als Sensoren im Tieftemperaturbereich bis Raumtemperatur fungieren könnten. Dass Beziehungen zwischen den Elementen einer Phase und den Eigenschaften mitunter komplex sind, wurde am Beispiel der Phasen  $\text{CeCu}_2\text{Sn}_2$ ,  $\text{LaCu}_2\text{Sn}_2$ ,  $\text{CeNi}_2\text{Sn}_2$  und  $\text{LaNi}_2\text{Sn}_2$  deutlich. Die Seebeck-Koeffizienten ließen sich in Abhängigkeit vom Seltenerdmetall verbessern, während die elektrischen Leitfähigkeiten vom Übergangsmetall abhängen. Mischkristallreihen von  $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_{2-y}\text{Cu}_y\text{Si}_2$  sollten durchgeführt werden, um die Beobachtungen zu erklären. Der Schlüssel zur Anwendung der Thermoelektrik in der Industrie ist das Verständnis der physikalischen Grundlagen und die Abschätzung der Eigenschaften auf Basis untersuchter Phasen. Aufbauend auf den hier vorgestellten Untersuchungen könnte eine weitere breit angelegte

---

Suche nach innovativen Materialien folgen, die den Anforderungen einer effizienten thermoelektrischen Energieumwandlung gerecht werden. Durch die Aufklärung der Kristallstrukturen, Synthese von Mischkristallreihen und die thermoelektrische Charakterisierung wird das Wissen generiert, woraus für weitere Zintl-Verbindungen Struktur-Eigenschaftsbeziehungen abgeleitet und auch Vorhersagen getroffen werden können. Die röntgenographische Untersuchung der Pulver legte nahe, dass unter den gewählten Bedingungen eine Verbindung der nominellen Zusammensetzung  $\text{SrNi}_2\text{Sn}_2$  kristallisierte. Die Identifizierung der Kristallstruktur war bisher auf Basis des Pulverdiffraktogramms nicht möglich. Eine Verwandtschaft zum  $\text{SrZn}_2\text{Sn}_2$  ( $\text{SrPd}_2\text{Bi}_2$ -Typ) konnte aber bereits abgeleitet und könnte im nächsten Schritt durch Einkristalluntersuchungen präzisiert werden. Erhitzen von Mischungen der Elemente La/Ce:Zn:Sn im Verhältnis 1:2:2 führten zur unerwarteten Bildung der Phasen  $\text{LaZnSn}_2$  und  $\text{CeZnSn}_2$  ( $\text{HfCuSi}_2$ -Typ, vergleiche [397]), die in der Literatur noch unbekannt sind. Die polymorphen Phasenumwandlungen, die bei  $\text{EuZnSn}$ ,  $\text{YbZnSn}$ ,  $\text{SrGaSn}$ ,  $\text{LaCuSn}$  und  $\text{CeCuSn}$  beobachtet wurden, sollten untersucht werden und die noch offenen Modifikationen kristallographisch bestimmt werden, um die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen besser verstehen zu können.



---

## 5 Literatur

- [1] AG Energiebilanzen e.V., Bruttostromerzeugung in Deutschland ab 1990 nach Energieträgern, **2017**, <http://www.ag-energiebilanzen.de/>.
- [2] O. H. Hohmeyer, S. Bohm, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment* **2015**, *4*, 74–97.
- [3] H.-M. Henning, A. Palzer, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2014**, *30*, 1003–1018.
- [4] A. Palzer, H.-M. Henning, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2014**, *30*, 1019–1034.
- [5] M. Z. Jacobson, M. A. Delucchi, *Energy Policy* **2011**, *39*, 1154–1169.
- [6] N. Armaroli, V. Balzani, *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46*, 52–66.
- [7] Bundesministerium für Bildung und Forschung, Industrie 4.0, **2017**, <https://www.bmbf.de/de/zukunftsprojekt-industrie-4-0-848.html>.
- [8] G. P. Hammond, P. J. G. Pearson, *Energy Policy* **2013**, *52*, 1–9.
- [9] R. Funahashi, T. Barbier, E. Combe, *Journal of Materials Research* **2015**, *30*, 2544–2557.
- [10] J. Yang, F. R. Stabler, *Journal of Electronic Materials* **2009**, *38*, 1245–1251.
- [11] C. B. Vining, *Nature Materials* **2009**, *8*, 83–5.
- [12] D. Samson, M. Kluge, T. Fuss, U. Schmid, T. Becker, *Journal of Electronic Materials* **2012**, *41*, 1134–1137.
- [13] C. Wood, *Reports on Progress in Physics* **1988**, *51*, 459–539.
- [14] B. C. Sales, D. Mandrus, R. K. Williams, *Science* **1996**, *272*, 1325–1328.
- [15] H. J. Goldsmid, G. S. Nolas in Proceedings ICT2001. 20 International Conference on Thermoelectrics, S. 1–6.
- [16] G. J. Snyder, E. S. Toberer, *Nature Materials* **2008**, *7*, 105–14.
- [17] H. J. Goldsmid, *Introduction to Thermoelectricity*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2010**.
- [18] T. M. Tritt, M. A. Subramanian, *MRS Bulletin* **2011**, *31*, 188–198.
- [19] W. Zeier, M. Panthöfer, J. Janek, W. Tremel, *Chemie in unserer Zeit* **2011**, *45*, 188–200.
- [20] J. He, T. M. Tritt, *Science* **2017**, *357*, 1369.
- [21] K. A. Borup, E. S. Toberer, L. D. Zoltan, G. Nakatsukasa, M. Errico, J. P. Fleurial, B. B. Iversen, G. J. Snyder, *Review of Scientific Instruments* **2012**, *83*, 123902.
- [22] J. E. Ni, E. D. Case, R. D. Schmidt, C.-I. Wu, T. P. Hogan, R. M. Trejo, M. J. Kirkham, E. Lara-Curzio, M. G. Kanatzidis, *Journal of Materials Science* **2013**, *48*, 6233–6244.
- [23] L. D. Hicks, M. S. Dresselhaus, *Physical Review B* **1993**, *47*, 12727–12731.
- [24] J. R. Sootsman, D. Y. Chung, M. G. Kanatzidis, *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 8616–39.
- [25] C. J. Vineis, A. Shakouri, A. Majumdar, M. G. Kanatzidis, *Advanced Materials* **2010**, *22*, 3970–80.

- 
- [26] K. Biswas, J. He, I. D. Blum, C. I. Wu, T. P. Hogan, D. N. Seidman, V. P. Dravid, M. G. Kanatzidis, *Nature* **2012**, *489*, 414–8.
- [27] B. C. Sales, *MRS Bulletin* **1998**, *23*, 15–21.
- [28] M. Beekman, D. T. Morelli, G. S. Nolas, *Nature Materials* **2015**, *14*, 1182–5.
- [29] J. P. Heremans, V. Jovovic, E. S. Toberer, A. Saramat, K. Kurosaki, A. Charoenphakdee, S. Yamanaka, G. J. Snyder, *Science* **2008**, *321*, 554–7.
- [30] J. He, M. G. Kanatzidis, V. P. Dravid, *Materials Today* **2013**, *16*, 166–176.
- [31] J. Zhang, L. Song, G. K. Madsen, K. F. Fischer, W. Zhang, X. Shi, B. B. Iversen, *Nature Communications* **2016**, *7*, 10892.
- [32] F. Laves, *Die Naturwissenschaften* **1941**, *29*, 244–255.
- [33] S. M. Kauzlarich, S. R. Brown, G. J. Snyder, *Dalton Transactions* **2007**, 2099–107.
- [34] E. S. Toberer, A. F. May, G. J. Snyder, *Chemistry of Materials* **2010**, *22*, 624–634.
- [35] G. J. Snyder, E. S. Toberer, A. Zevalkink, Zintl phases for thermoelectric applications, Patent, **2012**.
- [36] M. Möller, Diplom-Arbeit, Technische Universität Darmstadt, **2011**.
- [37] M. Möller, G. Cordier, K. Hofmann, B. Albert, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2012**, *638*, 1637.
- [38] T. J. Seebeck, *Annalen der Physik* **1826**, *82*, 253–286.
- [39] J. Peltier, *Annales de Chimie et de Physique* **1834**, *56*, 371.
- [40] H. Callen, Dissertation, Massachusetts Institute of Technology, **1947**.
- [41] H. B. Callen, *Physical Review* **1948**, *73*, 1349–1358.
- [42] H. B. Callen, T. A. Welton, *Physical Review* **1951**, *83*, 34–40.
- [43] C. Goupil, W. Seifert, K. Zabrocki, E. Müller, G. J. Snyder, *Entropy* **2011**, *13*, 1481–1517.
- [44] J. P. Joule, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1850**, *140*, 61–82.
- [45] J. Fourier, *Analytical theory of heat*, Chez Firmin Didot, père et fils, Paris, **1822**.
- [46] L. Onsager, *Physical Review* **1931**, *37*, 405–426.
- [47] L. Onsager, *Physical Review* **1931**, *38*, 2265–2279.
- [48] L. Onsager, *Annals of the New York Academy of Sciences* **1945**, *46*, 241–265.
- [49] E. Bouty, *Journal de Physique Théorique et Appliquée* **1880**, *9*, 331–332.
- [50] C. Ludwig in *Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse, Bd. 20*, (Hrsg.: Belli), K.-K. Hof- und Staatsdruckerei in Commission bei Karl Gerold's Sohn., Wien, **1856**, S. 540.
- [51] R. Pelster, R. Pieper, I. Hüttel, *Physik und Didaktik in Schule und Hochschule* **2005**, *4*, 10–22.
- [52] R. W. Ure, R. R. Heikes, A. A. Mullin, *American Journal of Physics* **1962**, *30*, 78–78.
- [53] M. Wagner, Dissertation, Technischen Universität Wien, **2007**.
- [54] E. Fermi, *Zeitschrift für Physik* **1926**, *36*, 902–912.

- 
- [55] M. Lundstrom, *Fundamentals of Carrier Transport*, Cambridge University Press, **2000**.
- [56] R. P. Chasmar, R. Stratton, *Journal of Electronics and Control* **1959**, 7, 52–72.
- [57] A. F. Ioffe, *Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling, Bd. 1*, Infosearch, London, **1957**.
- [58] H. J. Goldsmid, *Thermoelectric Refrigeration*, Springer US, New York, **1964**.
- [59] R. Loganayagam, P. Surówka, *Journal of High Energy Physics* **2012**, 2012, 97.
- [60] N. F. Mott, *Proceedings of the Physical Society. Section A* **1949**, 62, 416–422.
- [61] M. Cutler, N. F. Mott, *Physical Review* **1969**, 181, 1336–1340.
- [62] M. Jonson, G. D. Mahan, *Physical Review B* **1980**, 21, 4223–4229.
- [63] D. Emin, General derivation of the Seebeck effect formula, Report, Sandia Labs, **1975**.
- [64] H. J. Goldsmid, J. W. Sharp, *Journal of Electronic Materials* **1999**, 28, 869–872.
- [65] R. Peierls, *Annalen der Physik* **1929**, 395, 1055–1101.
- [66] P. Debye, *Annalen der Physik* **1912**, 344, 789–839.
- [67] P. J. Price, *The London Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **1955**, 46, 1252–1260.
- [68] J. S. Dugdale, D. K. C. MacDonald, *Physical Review* **1955**, 98, 1751–1752.
- [69] R. Poettgen, T. Gulden, A. Simon, *GIT Labor-Fachzeitschrift* **1999**, 43, 133–136.
- [70] F. Stober, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2012**.
- [71] M. Frotscher, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2008**.
- [72] C. Elliott, V. Vijayakumar, W. Zink, R. Hansen, *Journal of the Association for Laboratory Automation* **2007**, 12, 17–24.
- [73] R. Hord, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2014**.
- [74] Z. A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, M. Ohyanagi, *Journal of Materials Science* **2006**, 41, 763–777.
- [75] M. Omori, *Materials Science and Engineering: A* **2000**, 287, 183–188.
- [76] H. Kessel, J. Hennicke, T. Kessel, *German Ceramic Society Report* **2010**, 87, D15–D18.
- [77] W. Chen, U. Anselmi-Tamburini, J. E. Garay, J. R. Groza, Z. A. Munir, *Materials Science and Engineering: A* **2005**, 394, 132–138.
- [78] U. Anselmi-Tamburini, S. Gennari, J. E. Garay, Z. A. Munir, *Materials Science and Engineering: A* **2005**, 394, 139–148.
- [79] U. Anselmi-Tamburini, J. E. Garay, Z. A. Munir, *Materials Science and Engineering: A* **2005**, 407, 24–30.
- [80] H. Kessel, *German Ceramic Society Report* **2008**, 86, E145–E152.
- [81] E. A. Olevsky, W. L. Bradbury, C. D. Haines, D. G. Martin, D. Kapoor, S. J. Kang, *Journal of the American Ceramic Society* **2012**, 95, 2406–2413.

- 
- [82] E. A. Olevsky, C. Garcia-Cardona, W. L. Bradbury, C. D. Haines, D. G. Martin, D. Kapoor, S. J. Kang, *Journal of the American Ceramic Society* **2012**, *95*, 2414–2422.
- [83] S. J. Kang, *Sintering*, Elsevier Science & Technology, Oxford, **2004**.
- [84] R. Chaim, R. Marder, C. Estournès, *Scripta Materialia* **2010**, *63*, 211–214.
- [85] C. Wang, Z. Zhao, *Materials Research Bulletin* **2010**, *45*, 1127–1131.
- [86] S. F. Wang, J. Zhang, D. W. Luo, F. Gu, D. Y. Tang, Z. L. Dong, G. E. B. Tan, W. X. Que, T. S. Zhang, S. Li, L. B. Kong, *Progress in Solid State Chemistry* **2013**, *41*, 20–54.
- [87] L. An, A. Ito, T. Goto, *Journal of the American Ceramic Society* **2011**, *94*, 695–698.
- [88] J. Langer, M. J. Hoffmann, O. Guillon, *Acta Materialia* **2009**, *57*, 5454–5465.
- [89] J. Langer, D. V. Quach, J. R. Groza, O. Guillon, *International Journal of Applied Ceramic Technology* **2011**, *8*, 1459–1467.
- [90] J. E. Garay, *Annual Review of Materials Research* **2010**, *40*, 445–468.
- [91] M. Botros, R. Djenadic, O. Clemens, M. Möller, H. Hahn, *Journal of Power Sources* **2016**, *309*, 108–115.
- [92] W. Luo, M. Yang, F. Chen, Q. Shen, H. Jiang, L. Zhang, *Materials Science and Engineering: B* **2009**, *157*, 96–100.
- [93] G. Delaizir, G. Bernard-Granger, J. Monnier, R. Grodzki, O. Kim-Hak, P. D. Szkutnik, M. Soulier, S. Saunier, D. Goeuriot, O. Rouleau, J. Simon, C. Godart, C. Navone, *Materials Research Bulletin* **2012**, *47*, 1954–1960.
- [94] ASTM International, ASTM E3-11(2017), Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens, Standard, **2017**.
- [95] W. H. Bragg, W. L. Bragg, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical Physical and Engineering Sciences* **1913**, *88*, 428–438.
- [96] P. Debye, P. Scherrer, *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen Mathematisch-Physikalische Klasse* **1916**, *1*.
- [97] P. Debye, P. Scherrer, *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen Mathematisch-Physikalische Klasse* **1916**, *16*.
- [98] H. M. Rietveld, *Journal of Applied Crystallography* **1969**, *2*, 65–71.
- [99] B. H. Toby, *Powder Diffraction* **2012**, *21*, 67–70.
- [100] B. Albert, *Bunsenmagazin* **2012**, *14*, 100.
- [101] STOE & Cie. GmbH, Stadi P - The extremely versatile diffractometer system, **2017**, [https://www.stoe.com/wp-content/uploads/2014/03/STOE\\_STADI\\_P-1.pdf](https://www.stoe.com/wp-content/uploads/2014/03/STOE_STADI_P-1.pdf).
- [102] M. Hellenbrandt, *Crystallography Reviews* **2014**, *10*, 17–22.
- [103] A. Belsky, M. Hellenbrandt, V. L. Karen, P. Luksch, *Acta Crystallographica Section B Structural Science* **2002**, *58*, 364–369.
- [104] G. Bergerhoff, I. Brown in *Crystallographic Databases*, (Hrsg.: F. Allen, G. Gergerhoff, R. Sievers), International Union of Crystallography, Chester, England, **1987**, S. 77–95.

- 
- [105] G. Bergerhoff, M. Berndt, B. K., *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology* **1996**, *101*, 221.
- [106] W. T. Pennington, *Journal of Applied Crystallography* **1999**, *32*, 1028.
- [107] *TOPAS 4.2*, Bruker AXS, Karlsruhe, Germany, **2009**.
- [108] L. J. van der Pauw, *Philips Research Reports* **1958**, *13*, 1–9.
- [109] Linseis GmbH, LSR-3 - Seebeck Coefficient/Electric Resistance Measuring System, **2017**, [https://www.linseis.com/fileadmin/\\_migrated/content\\_uploads/LSR3\\_Seebeck\\_Resistivity\\_01.pdf](https://www.linseis.com/fileadmin/_migrated/content_uploads/LSR3_Seebeck_Resistivity_01.pdf).
- [110] W. E. Mueller, Seebeck-Mikro-Thermosonde, [http://www.dlr.de/wf/desktopdefault.aspx/tabid-2191/3208\\_read-4835/](http://www.dlr.de/wf/desktopdefault.aspx/tabid-2191/3208_read-4835/).
- [111] Fraunhofer IPM, Hall-Messplatz - Materialcharakterisierung bei hohen Temperaturen, **2017**, <https://www.ipm.fraunhofer.de/content/dam/ipm/de/PDFs/produktblaetter/GP/TMS/hall-messplatz-materialcharakterisierung.pdf>.
- [112] ASTM International, Standard Test Method for Determining Specific Heat Capacity by Differential Scanning Calorimetry, Standard, **2011**.
- [113] NETZSCH-Gerätebau GmbH, Dynamische Differenz-Kalorimetrie – DSC 404 F1/F3 Pegasus, **2017**, <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/de/produkte-loesungen/dynamische-differenzkalorimetrie-differenz-thermoanalyse/dsc-404-f1-pegasus/>.
- [114] Micromeritics GmbH, AccuPyc II 1340 - Gas Displacement Pycnometry System, **2017**, [http://www.micromeritics.com/Repository/Files/AccuPyc\\_Final\\_0.pdf](http://www.micromeritics.com/Repository/Files/AccuPyc_Final_0.pdf).
- [115] W. J. Parker, R. J. Jenkins, C. P. Butler, G. L. Abbott, *Journal of Applied Physics* **1961**, *32*, 1679–1684.
- [116] R. D. Cowan, *Journal of Applied Physics* **1963**, *34*, 926–927.
- [117] K. B. Larson, K. Koyama, *Journal of Applied Physics* **1967**, *38*, 465–474.
- [118] L. M. Clark Iii, R. E. Taylor, *Journal of Applied Physics* **1975**, *46*, 714–719.
- [119] T. Azumi, Y. Takahashi, *Review of Scientific Instruments* **1981**, *52*, 1411–1413.
- [120] J. A. Cape, G. W. Lehman, *Journal of Applied Physics* **1963**, *34*, 1909–1913.
- [121] D. A. Watt, *British Journal of Applied Physics* **1966**, *17*, 231–240.
- [122] A. Degiovanni, *Revue Generale de Thermique* **1977**, *34*, 420.
- [123] D. L. Balageas, *Revue de Physique Appliquée* **1982**, *17*, 227–237.
- [124] A. Degiovanni, *High Temperatures-High Pressures* **1985**, *17*, 683.
- [125] L. Dusza, Dissertation, Karlsruhe Institut für Technologie, **1996**.
- [126] L. Dusza, *High Temperatures-High Pressures* **1995**, *27/28*, 467–473.
- [127] Linseis GmbH, LFA 1000 - Laser Flash Analysis, **2017**, [https://www.linseis.com/fileadmin/\\_migrated/content\\_uploads/LFA/LINSEIS\\_LFA\\_1000.pdf](https://www.linseis.com/fileadmin/_migrated/content_uploads/LFA/LINSEIS_LFA_1000.pdf).

- 
- [128] JEOL GmbH, <http://www.jeol.de/electronoptics/produktuebersicht/elektronen-ionenoptische-systeme/rasterelektronenmikroskope/>.
- [129] AMETEK Inc., EDAX Apollo X SDD, <http://www.edax.com/products/eds>.
- [130] E. Becquerel, *Annales de Chimie et de Physique* **1866**, 4, 397.
- [131] W. Haken, *Annalen der Physik* **1910**, 337, 291–336.
- [132] E. Altenkirch, *Physikalische Zeitschrift* **1909**, 10, 560.
- [133] E. Altenkirch, *Physikalische Zeitschrift* **1911**, 12, 920.
- [134] D. M. Rowe, *CRC Handbook of Thermoelectrics*, CRC Press, Boca Raton, US, **1995**.
- [135] A. A. Machonis, I. B. Cadoff, *Transaction of the Metallurgical Society of AIME* **1964**, 230, 333.
- [136] Y. I. Ravich, B. A. Efimova, I. A. Smirnov in *Semiconducting Lead Chalcogenides*, (Hrsg.: L. S. Stil'bans), Springer US, New York, US, **1970**, S. 149–219.
- [137] T. C. Harman, D. L. Spears, M. J. Manfra, *Journal of Electronic Materials* **1996**, 25, 1121–1127.
- [138] H. Beyer, J. Nurnus, H. Böttner, A. Lambrecht, T. Roch, G. Bauer, *Applied Physics Letters* **2002**, 80, 1216–1218.
- [139] K. F. Hsu, S. Loo, F. Guo, W. Chen, J. S. Dyck, C. Uher, T. Hogan, E. K. Polychroniadis, M. G. Kanatzidis, *Science* **2004**, 303, 818–21.
- [140] D. Bilc, S. D. Mahanti, E. Quarez, K. F. Hsu, R. Pcionek, M. G. Kanatzidis, *Physical Review Letters* **2004**, 93, 146403.
- [141] A. Kosuga, K. Kurosaki, M. Uno, S. Yamanaka, *Journal of Alloys and Compounds* **2005**, 386, 315–318.
- [142] J. Androulakis, K. F. Hsu, R. Pcionek, H. Kong, C. Uher, J. J. D'Angelo, A. Downey, T. Hogan, M. G. Kanatzidis, *Advanced Materials* **2006**, 18, 1170–1173.
- [143] P. F. Poudeu, J. D'Angelo, A. D. Downey, J. L. Short, T. P. Hogan, M. G. Kanatzidis, *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, 45, 3835–9.
- [144] R. G. R. Johnson, J. T. Brown in *Metallurgical Soc. Conferences*, Bd. 15, Interscience Publishers, New York, S. 285.
- [145] D. T. Morelli, V. Jovovic, J. P. Heremans, *Physical Review Letters* **2008**, 101, 035901.
- [146] G. C. Christakudis, S. K. Plachkova, L. E. Shelimova, E. S. Avilov, *Physica Status Solidi (a)* **1991**, 128, 465–471.
- [147] C. B. Satterthwaite, R. W. Ure, *Physical Review* **1957**, 108, 1164–1170.
- [148] U. Birkholz, G. Haacke, *Zeitschrift für Naturforschung A* **1962**, 17, 161–165.
- [149] J. P. Fleurial, L. Gailliard, R. Triboulet, H. Scherrer, S. Scherrer, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1988**, 49, 1237–1247.
- [150] M. Stordeur, M. Stölzer, H. Sobotta, V. Riede, *Physica Status Solidi (b)* **1988**, 150, 165–176.
- [151] T. Caillat, M. Carle, P. Pierrat, H. Scherrer, S. Scherrer, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1992**, 53, 1121–1129.



- 
- [152] L. D. Hicks, T. C. Harman, M. S. Dresselhaus, *Applied Physics Letters* **1993**, *63*, 3230–3232.
- [153] W. Xie, X. Tang, Y. Yan, Q. Zhang, T. M. Tritt, *Journal of Applied Physics* **2009**, *105*, 113713.
- [154] Y. H. Zhang, G. Y. Xu, F. Han, Z. Wang, C. C. Ge, *Journal of Electronic Materials* **2010**, *39*, 1741–1745.
- [155] X. Zhang, L.-D. Zhao, *Journal of Materiomics* **2015**, *1*, 92–105.
- [156] K. Okamoto, *Japanese Journal of Applied Physics* **1971**, *10*, 508–508.
- [157] F. El Akkad, B. Mansour, T. Hendeya, *Materials Research Bulletin* **1981**, *16*, 535–539.
- [158] H. Liu, X. Shi, F. Xu, L. Zhang, W. Zhang, L. Chen, Q. Li, C. Uher, T. Day, G. J. Snyder, *Nature Materials* **2012**, *11*, 422–5.
- [159] B. Yu, W. Liu, S. Chen, H. Wang, H. Wang, G. Chen, Z. Ren, *Nano Energy* **2012**, *1*, 472–478.
- [160] H. Liu, X. Yuan, P. Lu, X. Shi, F. Xu, Y. He, Y. Tang, S. Bai, W. Zhang, L. Chen, Y. Lin, L. Shi, H. Lin, X. Gao, X. Zhang, H. Chi, C. Uher, *Advanced Materials* **2013**, *25*, 6607–12.
- [161] B. Zhong, Y. Zhang, W. Li, Z. Chen, J. Cui, W. Li, Y. Xie, Q. Hao, Q. He, *Applied Physics Letters* **2014**, *105*, 123902.
- [162] Y. He, T. Day, T. Zhang, H. Liu, X. Shi, L. Chen, G. J. Snyder, *Advanced Materials* **2014**, *26*, 3974–8.
- [163] L. D. Zhao, S. H. Lo, Y. Zhang, H. Sun, G. Tan, C. Uher, C. Wolverton, V. P. Dravid, M. G. Kanatzidis, *Nature* **2014**, *508*, 373–7.
- [164] L.-D. Zhao, C. Chang, G. Tan, M. G. Kanatzidis, *Energy & Environmental Science* **2016**, *9*, 3044–3060.
- [165] C. Wood, *Energy Conversion and Management* **1984**, *24*, 331–343.
- [166] E. F. Steigmeier, B. Abeles, *Physical Review* **1964**, *136*, A1149–A1155.
- [167] J. P. Dismukes, L. Ekstrom, E. F. Steigmeier, I. Kudman, D. S. Beers, *Journal of Applied Physics* **1964**, *35*, 2899–2907.
- [168] J. W. Vandersande, C. Wood, S. Draper, *MRS Proceedings* **2011**, *97*, 347.
- [169] O. Yamashita, N. Sadatomi, *Journal of Applied Physics* **2000**, *88*, 245–251.
- [170] B. Yu, M. Zebarjadi, H. Wang, K. Lukas, H. Wang, D. Wang, C. Opeil, M. Dresselhaus, G. Chen, Z. Ren, *Nano Letters* **2012**, *12*, 2077–82.
- [171] H. Werheit, H. G. Leis, *Physica Status Solidi (b)* **1970**, *41*, 247–253.
- [172] O. A. Golikova, *Physica Status Solidi (a)* **1979**, *51*, 11–40.
- [173] A. A. Berezin, O. A. Golikova, V. K. Zaitsev, M. M. Kazanin, V. M. Orlov, E. N. Tkalenko in *Proceedings of the Twelfth International Conference on the Physics of Semiconductors*, (Hrsg.: M. H. Pilkuhn), Vieweg+Teubner Verlag, S. 291–295.
- [174] B. Armas, C. Combescure, J. M. Dusseau, T. P. Lepetre, J. L. Robert, B. Pistoulet, *Journal of the Less Common Metals* **1976**, *47*, 135–140.
- [175] M. Takeda, T. Fukuda, F. Domingo, T. Miura, *Journal of Solid State Chemistry* **2004**, *177*, 471–475.

- 
- [176] M. Takeda, M. Terui, N. Takahashi, N. Ueda, *Journal of Solid State Chemistry* **2006**, *179*, 2823–2826.
- [177] M. Guersoy, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2015**.
- [178] M. Bouchacourt, F. Thevenot, *Journal of Materials Science* **1985**, *20*, 1237–1247.
- [179] H. Werheit, K. de Groot, W. Malkemper, *Journal of the Less Common Metals* **1981**, *82*, 153–162.
- [180] R. Funahashi, S. Urata, M. Kitawaki, *Applied Surface Science* **2004**, *223*, 44–48.
- [181] K. Koumoto, I. Terasaki, R. Funahashi, *MRS Bulletin* **2011**, *31*, 206–210.
- [182] K. Koumoto, R. Funahashi, E. Guilmeau, Y. Miyazaki, A. Weidenkaff, Y. Wang, C. Wan, X. D. Zhou, *Journal of the American Ceramic Society* **2013**, *96*, 1–23.
- [183] I. Terasaki, Y. Sasago, K. Uchinokura, *Physical Review B* **1997**, *56*, R12685–R12687.
- [184] K. Fujita, T. Mochida, K. Nakamura, *Japanese Journal of Applied Physics* **2001**, *40*, 4644–4647.
- [185] W. Koshibae, K. Tsutsui, S. Maekawa, *Physical Review B* **2000**, *62*, 6869–6872.
- [186] I. Terasaki in Twenty-First International Conference on Thermoelectrics, 2002. Proceedings ICT '02, *Bd. 21*, IEEE, S. 185–191.
- [187] D. J. Voneshen, K. Refson, E. Borissenko, M. Krisch, A. Bosak, A. Piovano, E. Cemal, M. Enderle, M. J. Gutmann, M. Hoesch, M. Roger, L. Gannon, A. T. Boothroyd, S. Uthayakumar, D. G. Porter, J. P. Goff, *Nature Materials* **2013**, *12*, 1028–32.
- [188] Y. Wang, N. S. Rogado, R. J. Cava, N. P. Ong, *Nature* **2003**, *423*, 425–8.
- [189] R. Funahashi, I. Matsubara, H. Ikuta, T. Takeuchi, U. Mizutani, S. Sodeoka, *Japanese Journal of Applied Physics* **2000**, *39*, L1127–L1129.
- [190] A. C. Masset, C. Michel, A. Maignan, M. Hervieu, O. Toulemonde, F. Studer, B. Raveau, J. Hejtmanek, *Physical Review B* **2000**, *62*, 166–175.
- [191] Y. Wang, Y. Sui, J. Cheng, X. Wang, W. Su, *Journal of Alloys and Compounds* **2009**, *477*, 817–821.
- [192] T. Takeuchi, T. Kondo, K. Soda, U. Mizutani, R. Funahashi, M. Shikano, S. Tsuda, T. Yokoya, S. Shin, T. Muro, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **2004**, *137-140*, 595–599.
- [193] W. Shin, N. Murayama, *Journal of Materials Research* **2011**, *15*, 382–386.
- [194] R. Funahashi, I. Matsubara, H. Ikuta, T. Takeuchi, U. Mizutani, *Materials Transactions* **2001**, *42*, 956–960.
- [195] M. Mikami, R. Funahashi, *Journal of Solid State Chemistry* **2005**, *178*, 1670–1674.
- [196] W. Wong-Ng, G. Liu, J. Martin, E. L. Thomas, N. Lowhorn, J. A. Kaduk, *Journal of Applied Physics* **2010**, *107*, 033508.
- [197] W. Wong-Ng, J. A. Kaduk, G. Liu, *Powder Diffraction* **2012**, *26*, 22–30.
- [198] E. Guilmeau, D. Bérardan, C. Simon, A. Maignan, B. Raveau, D. O. Ovono, F. Delorme, *Journal of Applied Physics* **2009**, *106*, 053715.
- [199] S. D. Bhame, T. Zhou, E. Guilmeau, Y. Kinemuchi, F. Delorme, B. Raveau, *Journal of Applied Physics* **2010**, *108*, 093708.



- 
- [200] M. Ohtaki, D. Ogura, K. Eguchi, H. Arai, *Journal of Materials Chemistry* **1994**, *4*, 653.
- [201] S. Ohta, T. Nomura, H. Ohta, M. Hirano, H. Hosono, K. Koumoto, *Applied Physics Letters* **2005**, *87*, 092108.
- [202] L. Bocher, R. Robert, M. H. Aguirre, S. Malo, S. Hébert, A. Maignan, A. Weidenkaff, *Solid State Sciences* **2008**, *10*, 496–501.
- [203] S. N. Ruddlesden, P. Popper, *Acta Crystallographica* **1958**, *11*, 54–55.
- [204] Y. Wang, K. H. Lee, H. Ohta, K. Koumoto, *Journal of Applied Physics* **2009**, *105*, 103701.
- [205] M. Fedorov, *Journal of Thermoelectricity* **2009**, *2*, 51–60.
- [206] B. K. Voronov, L. D. Dudkin, N. N. Trusova in *Chemical Bonds in Solids*, (Hrsg.: N. N. Sirota), Springer, New York, US, **1972**, S. 21–26.
- [207] I. Nishida, *Journal of Materials Science* **1972**, *7*, 1119–1124.
- [208] U. Stohrer, U. Birkholz, E. Grop in *CRC Handbook of Thermoelectrics*, (Hrsg.: D. M. Rowe), CRC Press, Boca Raton, US, **1995**.
- [209] R. M. Ware, D. J. McNeill, *Journal of the Institution of Electrical Engineers* **1963**, *9*, 518–518.
- [210] P. Ziolkowski, C. Stiewe, J. de Boor, I. Druschke, K. Zabrocki, F. Edler, S. Haupt, J. König, E. Mueller, *Journal of Electronic Materials* **2017**, *46*, 51–63.
- [211] C. S. Lue, Y. K. Kuo, C. L. Huang, W. J. Lai, *Physical Review B* **2004**, *69*, 125111.
- [212] Y. Arita, S. Mitsuda, Y. Nishi, T. Matsui, T. Nagasaki, *Journal of Nuclear Materials* **2001**, *294*, 202–205.
- [213] L. Ivanenko, A. Filonov, V. Shaposhnikov, A. Krivosheev, G. Behr, D. Souptel, J. Schumann, H. Vinzelberg, S. Paschen, A. Bentien, V. Borisenko in Proceedings ICT'03. 22nd International Conference on Thermoelectrics, IEEE, S. 157–160.
- [214] J. J. Gu, K. Kuwabara, K. Tanaka, H. Inui, M. Yamaguchi, A. Yamamoto, T. Ohta, H. Obara, *MRS Proceedings* **2011**, *753*, BB6.10.
- [215] Y. Sakamaki, K. Kuwabara, G. Jiajun, H. Inui, M. Yamaguchi, A. Yamamoto, H. Obara, *Materials Science Forum* **2003**, *426-432*, 1777–1782.
- [216] M. I. Fedorov, V. K. Zaitsev, I. S. Eremin, E. A. Gurieva, A. T. Burkov, P. P. Konstantinov, M. V. Vedernikov, A. Y. Samunin, G. N. Isachenko, A. A. Shabaldin, *Physics of the Solid State* **2006**, *48*, 1486–1490.
- [217] V. K. Zaitsev, M. I. Fedorov, E. A. Gurieva, I. S. Eremin, P. P. Konstantinov, A. Y. Samunin, M. V. Vedernikov, *Physical Review B* **2006**, *74*, 045207.
- [218] J. de Boor, T. Dasgupta, H. Kolb, C. Compere, K. Kelm, E. Mueller, *Acta Materialia* **2014**, *77*, 68–75.
- [219] O. Schwomma, A. Preisinger, H. Nowotny, A. Wittmann, *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften* **1964**, *95*, 1527–1537.
- [220] O. Schwomma, H. Nowotny, A. Wittmann, *Monatshefte für Chemie* **1963**, *94*, 681–685.

- 
- [221] G. Flieher, H. Völlenkle, H. Nowotny, *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften* **1967**, *98*, 2173–2179.
- [222] V. Zaitsev in *CRC Handbook of Thermoelectrics*, (Hrsg.: D. M. Rowe), CRC Press, Boca Raton, US, **1995**.
- [223] D.-K. Shin, K.-W. Jang, S.-C. Ur, I.-H. Kim, *Journal of Electronic Materials* **2013**, *42*, 1756–1761.
- [224] Y. G. Lee, M. K. Choi, I.-H. Kim, S. C. Ur, *Journal of Ceramic Processing Research* **2012**, *13*, 816–819.
- [225] S. Bhattacharya, A. L. Pope, R. T. Littleton, T. M. Tritt, V. Ponnambalam, Y. Xia, S. J. Poon, *Applied Physics Letters* **2000**, *77*, 2476–2478.
- [226] N. Shutoh, S. Sakurada, *Journal of Alloys and Compounds* **2005**, *389*, 204–208.
- [227] H. Xie, H. Wang, Y. Pei, C. Fu, X. Liu, G. J. Snyder, X. Zhao, T. Zhu, *Advanced Functional Materials* **2013**, *23*, 5123–5130.
- [228] H. Xie, H. Wang, C. Fu, Y. Liu, G. J. Snyder, X. Zhao, T. Zhu, *Scientific Reports* **2014**, *4*, 6888.
- [229] H. Hohl, A. P. Ramirez, C. Goldmann, G. Ernst, B. Wölfling, E. Bucher, *Journal of Physics: Condensed Matter* **1999**, *11*, 1697–1709.
- [230] C. Uher, J. Yang, S. Hu, D. T. Morelli, G. P. Meisner, *Physical Review B* **1999**, *59*, 8615–8621.
- [231] Q. Shen, L. Chen, T. Goto, T. Hirai, J. Yang, G. P. Meisner, C. Uher, *Applied Physics Letters* **2001**, *79*, 4165–4167.
- [232] S. W. Kim, Y. Kimura, Y. Mishima, *Science and Technology of Advanced Materials* **2004**, *5*, 485–489.
- [233] Y. Xia, S. Bhattacharya, V. Ponnambalam, A. L. Pope, S. J. Poon, T. M. Tritt, *Journal of Applied Physics* **2000**, *88*, 1952–1955.
- [234] S. Paschen, V. Pacheco, A. Bentien, A. Sanchez, W. Carrillo-Cabrera, M. Baenitz, B. B. Iversen, Y. Grin, F. Steglich, *Physica B: Condensed Matter* **2003**, *328*, 39–43.
- [235] T. Takabatake, K. Suekuni, T. Nakayama, E. Kaneshita, *Reviews of Modern Physics* **2014**, *86*, 669–716.
- [236] N. L. Okamoto, M. W. Oh, T. Nishii, K. Tanaka, H. Inui, *Journal of Applied Physics* **2006**, *99*, 033513.
- [237] S.-J. Kim, S. Hu, C. Uher, T. Hogan, B. Huang, J. D. Corbett, M. G. Kanatzidis, *Journal of Solid State Chemistry* **2000**, *153*, 321–329.
- [238] N. L. Okamoto, T. Nishii, M. W. Oh, H. Inui, *MRS Proceedings* **2004**, *793*, S7.6.
- [239] A. F. May, E. S. Toberer, A. Saramat, G. J. Snyder, *Physical Review B* **2009**, *80*, 125205.
- [240] A. Saramat, G. Svensson, A. E. C. Palmqvist, C. Stiewe, E. Mueller, D. Platzek, S. G. K. Williams, D. M. Rowe, J. D. Bryan, G. D. Stucky, *Journal of Applied Physics* **2006**, *99*, 023708.
- [241] M. Christensen, G. J. Snyder, B. B. Iversen in 2006 25th International Conference on Thermoelectrics, IEEE, S. 40–43.
- [242] G. S. Nolas, J. L. Cohn, G. A. Slack, S. B. Schujman, *Applied Physics Letters* **1998**, *73*, 178–180.

- 
- [243] V. L. Kuznetsov, L. A. Kuznetsova, A. E. Kaliazin, D. M. Rowe, *Journal of Applied Physics* **2000**, *87*, 7871–7875.
- [244] J. H. Roudebush, E. S. Toberer, H. Hope, G. Jeffrey Snyder, S. M. Kauzlarich, *Journal of Solid State Chemistry* **2011**, *184*, 1176–1185.
- [245] R. F. W. Herrmann, K. Tanigaki, T. Kawaguchi, S. Kuroshima, O. Zhou, *Physical Review B* **1999**, *60*, 13245–13248.
- [246] G. S. Nolas, T. J. R. Weakley, J. L. Cohn, *Chemistry of Materials* **1999**, *11*, 2470–2473.
- [247] G. S. Nolas, J. L. Cohn, J. S. Dyck, C. Uher, J. Yang, *Physical Review B* **2002**, *65*, 165201.
- [248] Y. Mudryk, P. Rogl, C. Paul, S. Berger, E. Bauer, G. Hilscher, C. Godart, H. No 1, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2002**, *14*, 7991–8004.
- [249] G. S. Nolas, D. G. Vanderveer, A. P. Wilkinson, J. L. Cohn, *Journal of Applied Physics* **2002**, *91*, 8970–8973.
- [250] G. Rogl, A. Grytsiv, P. Rogl, N. Peranio, E. Bauer, M. Zehetbauer, O. Eibl, *Acta Materialia* **2014**, *63*, 30–43.
- [251] J. W. Sharp, E. C. Jones, R. K. Williams, P. M. Martin, B. C. Sales, *Journal of Applied Physics* **1995**, *78*, 1013–1018.
- [252] D. T. Morelli, T. Caillat, J. P. Fleurial, A. Borshchevsky, J. Vandersande, B. Chen, C. Uher, *Physical Review B* **1995**, *51*, 9622–9628.
- [253] D. Mandrus, A. Migliori, T. W. Darling, M. F. Hundley, E. J. Peterson, J. D. Thompson, *Physical Review B* **1995**, *52*, 4926–4931.
- [254] M. S. Toprak, C. Stiewe, D. Platzek, S. Williams, L. Bertini, E. Müller, C. Gatti, Y. Zhang, M. Rowe, M. Muhammed, *Advanced Functional Materials* **2004**, *14*, 1189–1196.
- [255] G. A. Slack, V. G. Tsoukala, *Journal of Applied Physics* **1994**, *76*, 1665–1671.
- [256] T. Caillat, A. Borshchevsky, J.-P. Fleurial, *AIP Conference Proceedings* **1994**, *316*, 209–211.
- [257] J.-P. Fleurial, T. Caillat, A. Borshchevsky, *AIP Conference Proceedings* **1994**, *316*, 40–44.
- [258] L. Bertini, C. Stiewe, M. Toprak, S. Williams, D. Platzek, A. Mrotzek, Y. Zhang, C. Gatti, E. Müller, M. Muhammed, M. Rowe, *Journal of Applied Physics* **2003**, *93*, 438–447.
- [259] A. U. Khan, K. Kobayashi, D.-M. Tang, Y. Yamauchi, K. Hasegawa, M. Mitome, Y. Xue, B. Jiang, K. Tsuchiya, D. Golberg, Y. Bando, T. Mori, *Nano Energy* **2017**, *31*, 152–159.
- [260] W. Jeitschko, D. Braun, *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **1977**, *33*, 3401–3406.
- [261] G. S. Nolas, G. A. Slack, D. T. Morelli, T. M. Tritt, A. C. Ehrlich, *Journal of Applied Physics* **1996**, *79*, 4002.
- [262] X. Tang, Q. Zhang, L. Chen, T. Goto, T. Hirai, *Journal of Applied Physics* **2005**, *97*, 093712.
- [263] M. Puyet, A. Dauscher, B. Lenoir, M. Dehmas, C. Stiewe, E. Müller, J. Hejtmanek, *Journal of Applied Physics* **2005**, *97*, 083712.
- [264] G. S. Nolas, M. Kaeser, R. T. Littleton, T. M. Tritt, *Applied Physics Letters* **2000**, *77*, 1855.

- 
- [265] G. A. Lamberton, S. Bhattacharya, R. T. Littleton, M. A. Kaeser, R. H. Tedstrom, T. M. Tritt, J. Yang, G. S. Nolas, *Applied Physics Letters* **2002**, *80*, 598–600.
- [266] S. Ballikaya, N. Uzar, S. Yildirim, J. R. Salvador, C. Uher, *Journal of Solid State Chemistry* **2012**, *193*, 31–35.
- [267] I. Langmuir, *Science* **1921**, *54*, 59–67.
- [268] E. Zintl, *Die Naturwissenschaften* **1929**, *17*, 782–783.
- [269] E. Zintl, J. Goubéan, W. Dullenkopf, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1931**, *154A*, 1–46.
- [270] E. Zintl, W. Dullenkopf, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1932**, *16B*, 183–194.
- [271] E. Zintl, *Angewandte Chemie* **1939**, *52*, 1–6.
- [272] W. Klemm, *Proceedings of the Chemical Society* **1958**, 329.
- [273] W. B. Pearson, *Acta Crystallographica* **1964**, *17*, 1–15.
- [274] W. Klemm, E. Busmann, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1963**, *319*, 297–311.
- [275] H. Schäfer, B. Eisenmann, W. Müller, *Angewandte Chemie* **1973**, *85*, 742–760.
- [276] R. Nesper, *Angewandte Chemie* **1991**, *103*, 805–834.
- [277] A. Simon, *Angewandte Chemie* **2006**, *95*, 94–113.
- [278] R. Nesper, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2014**, *640*, 2639–2648.
- [279] S. Scharfe, F. Kraus, S. Stegmaier, A. Schier, T. F. Fässler, *Angewandte Chemie* **2011**, *123*, 3712–3754.
- [280] G. Cordier, H. Schäfer, M. Stelter, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1984**, *519*, 183–188.
- [281] J. Y. Chan, M. M. Olmstead, S. M. Kauzlarich, D. J. Webb, *Chemistry of Materials* **1998**, *10*, 3583–3588.
- [282] I. R. Fisher, T. A. Wiener, S. L. Bud’ko, P. C. Canfield, J. Y. Chan, S. M. Kauzlarich, *Physical Review B* **1999**, *59*, 13829–13834.
- [283] A. Brown, *Acta Crystallographica* **1961**, *14*, 860–865.
- [284] S. R. Brown, E. S. Toberer, T. Ikeda, C. A. Cox, F. Gascoin, S. M. Kauzlarich, G. J. Snyder, *Chemistry of Materials* **2008**, *20*, 3412–3419.
- [285] E. S. Toberer, C. A. Cox, S. R. Brown, T. Ikeda, A. F. May, S. M. Kauzlarich, G. J. Snyder, *Advanced Functional Materials* **2008**, *18*, 2795–2800.
- [286] C. A. Cox, E. S. Toberer, A. A. Levchenko, S. R. Brown, G. J. Snyder, A. Navrotsky, S. M. Kauzlarich, *Chemistry of Materials* **2009**, *21*, 1354–1360.
- [287] C. A. Cox, S. R. Brown, G. J. Snyder, S. M. Kauzlarich, *Journal of Electronic Materials* **2010**, *39*, 1373–1375.
- [288] D. M. Young, S. M. Kauzlarich, *Chemistry of Materials* **1995**, *7*, 206–209.
- [289] S. Bobev, J. D. Thompson, J. L. Sarrao, M. M. Olmstead, H. Hope, S. M. Kauzlarich, *Inorganic Chemistry* **2004**, *43*, 5044–52.
-

- 
- [290] V. Ponnambalam, X. Gao, S. Lindsey, P. Alboni, Z. Su, B. Zhang, F. Drymiotis, M. S. Daw, T. M. Tritt, *Journal of Alloys and Compounds* **2009**, *484*, 80–85.
- [291] E. I. Gladyshevskii, P. I. Kripyakevich, O. I. Bodak, *Ukrains'kii Fizichnii Zhurnal* **1967**, *12*, 447–452.
- [292] F. Gascoin, S. Ottensmann, D. Stark, S. M. Haile, G. J. Snyder, *Advanced Functional Materials* **2005**, *15*, 1860–1864.
- [293] E. S. Toberer, A. F. May, B. C. Melot, E. Flage-Larsen, G. J. Snyder, *Dalton Transactions* **2010**, *39*, 1046–54.
- [294] E. S. Toberer, A. Zevalkink, N. Crisosto, G. J. Snyder, *Advanced Functional Materials* **2010**, *20*, 4375–4380.
- [295] A. Zevalkink, G. S. Pomrehn, S. Johnson, J. Swallow, Z. M. Gibbs, G. J. Snyder, *Chemistry of Materials* **2012**, *24*, 2091–2098.
- [296] A. Zevalkink, W. G. Zeier, G. Pomrehn, E. Schechtel, W. Tremel, G. J. Snyder, *Energy & Environmental Science* **2012**, *5*, 9121.
- [297] A. Zevalkink, E. S. Toberer, T. Bleith, E. Flage-Larsen, G. J. Snyder, *Journal of Applied Physics* **2011**, *110*, 013721.
- [298] T. Caillat, J. P. Fleurial, A. Borshchevsky, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1997**, *58*, 1119–1125.
- [299] G. J. Snyder, M. Christensen, E. Nishibori, T. Caillat, B. B. Iversen, *Nature Materials* **2004**, *3*, 458–63.
- [300] P. H. M. Böttger, G. S. Pomrehn, G. J. Snyder, T. G. Finstad, *Physica Status Solidi (a)* **2011**, *208*, 2753–2759.
- [301] C. D. W. Jones, K. A. Regan, F. J. DiSalvo, *Physical Review B* **1998**, *58*, 16057–16063.
- [302] C. Candolfi, J. Leszczynski, P. Masschelein, C. Chubilleau, B. Lenoir, A. Dauscher, E. Guilmeau, J. Hejtmanek, S. J. Clarke, R. I. Smith, *Journal of Electronic Materials* **2009**, *39*, 2132–2135.
- [303] M. Imai, H. Abe, K. Yamada, *Inorganic Chemistry* **2004**, *43*, 5186–8.
- [304] G. Q. Huang, M. Liu, L. F. Chen, D. Y. Xing, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2005**, *17*, 7151–7157.
- [305] G. Q. Huang, *Journal of Physics: Conference Series* **2006**, *29*, 73–76.
- [306] Y. K. Kuo, K. M. Sivakumar, J. I. Tasi, C. S. Lue, J. W. Huang, S. Y. Wang, D. Varshney, N. Kaurav, R. K. Singh, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2007**, *19*, 176206.
- [307] M. ElMassalami, L. S. Paixao, F. A. Chaves, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2011**, *23*, 245701.
- [308] S. M. Kauzlarich, C. L. Condrón, J. K. Wassei, T. Ikeda, G. J. Snyder, *Journal of Solid State Chemistry* **2009**, *182*, 240–245.
- [309] C. S. Lue, C. P. Fang, A. C. Abhyankar, J. W. Lin, H. W. Lee, C. M. Chang, Y. K. Kuo, *Intermetallics* **2011**, *19*, 1448–1454.

- 
- [310] C. L. Condrón, H. Hope, P. M. Piccoli, A. J. Schultz, S. M. Kauzlarich, *Inorganic Chemistry* **2007**, *46*, 4523–9.
- [311] W. Franz, A. Griebel, F. Steglich, D. Wohlleben, *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter and Quanta* **1978**, *31*, 7–17.
- [312] M. Očko, B. Buschinger, C. Geibel, F. Steglich, *Physica B: Condensed Matter* **1999**, *259-261*, 87–88.
- [313] M. Očko, D. Drobac, B. Buschinger, C. Geibel, F. Steglich, *Physical Review B* **2001**, *64*, 195106.
- [314] F. Failamani, Z. Malik, L. Salamakha, F. Kneidinger, A. Grytsiv, H. Michor, E. Bauer, G. Giester, P. Rogl, *Dalton Transactions* **2016**, *45*, 5262–73.
- [315] B. Buschinger, M. Weiden, O. Trovarelli, P. Hellmann, C. Geibel, F. Steglich, *Journal of Physics: Condensed Matter* **1998**, *10*, 2021–2027.
- [316] S. Paschen, B. Wand, G. Sparn, F. Steglich, Y. Echizen, T. Takabatake, *Physical Review B* **2000**, *62*, 14912–14919.
- [317] U. Köhler, P. Sun, N. Oeschler, T. Takabatake, S. Paschen, F. Steglich, *Journal of Physics: Conference Series* **2009**, *150*, 042096.
- [318] U. Aydemir, A. Zevalkink, S. Bux, G. J. Snyder, *Journal of Alloys and Compounds* **2015**, *622*, 402–407.
- [319] M. H. Ge, J. D. Corbett, *Inorganic Chemistry* **2007**, *46*, 4138–44.
- [320] T. Yi, G. Zhang, N. Tsujii, J. P. Fleurial, A. Zevalkink, G. J. Snyder, N. Gronbech-Jensen, S. M. Kauzlarich, *Inorganic Chemistry* **2013**, *52*, 3787–94.
- [321] D. Henge, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2016**.
- [322] A. F. Ioffe, L. S. Stil'bans, E. K. Iordanishvili, T. S. Stavitskaya, A. Gelbtuch, G. Vineyard, *Physics Today* **1959**, *12*, 42–42.
- [323] F. J. DiSalvo, *Science* **1999**, *285*, 703–6.
- [324] L. E. Bell, *Science* **2008**, *321*, 1457–61.
- [325] R. F. Service, *Science* **2004**, *306*, 806–7.
- [326] R. W. Ure, R. R. Heikes, *Advanced Energy Conversion* **1962**, *2*, 177–181.
- [327] G. J. Snyder, T. S. Ursell, *Physical Review Letters* **2003**, *91*, 148301.
- [328] G. J. Snyder, *Applied Physics Letters* **2004**, *84*, 2436.
- [329] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B. O'Quinn, *Nature* **2001**, *413*, 597–602.
- [330] R. Funahashi, M. Mikami, T. Mihara, S. Urata, N. Ando, *Journal of Applied Physics* **2006**, *99*, 066117.
- [331] C.-I. Wu, E. J. Timm, F. Ren, B. D. Hall, J. Ni, A. Downey, J. D'Angelo, J. Short, H. Schock, E. Case, J. Sootsman, M.-K. Han, M. Kanatzidis, D.-Y. Chung, T. P. Hogan, *MRS Proceedings* **2011**, *1044*, U10–08.
- [332] K. Bartholomé, J. D. König, H.-F. Pernau, B. Balke, *Physik in unserer Zeit* **2017**, *48*, 89–95.
- [333] J.-P. Fleurial, *Jom* **2009**, *61*, 79–85.



- 
- [334] S. LeBlanc, *Sustainable Materials and Technologies* **2014**, 1-2, 26–35.
- [335] H. Megaw, *Crystal Structures: A Working Approach*, W.B. Saunders Company, Philadelphia, US, **1973**.
- [336] W. Hofmann, W. Jäniche, *Die Naturwissenschaften* **1935**, 23, 851–851.
- [337] H. Bärnighausen, *Communications in mathematical and in computer chemistry* **1980**, 9, 139–175.
- [338] R. D. Hoffmann, R. Pöttgen, *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* **2001**, 216, 127–145.
- [339] C. Hermann, *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* **1929**, 69, 533.
- [340] G. Wenski, A. Mewis, *Zeitschrift für Kristallographie* **1986**, 176, 125–134.
- [341] J. W. Nielsen, N. C. Baenziger, *Acta Crystallographica* **1954**, 7, 132–133.
- [342] W. Bockelmann, H. Jacobs, H. U. Schuster, *Zeitschrift für Naturforschung B* **1970**, 25, 1305.
- [343] C. B. Shoemaker, D. P. Shoemaker, *Acta Crystallographica* **1965**, 18, 900–905.
- [344] T. Hahn, *International Tables for Crystallography - Volume A: Space-Group Symmetry*, 5. Aufl., Springer, Dordrecht, Holland, **2006**.
- [345] H. Wondratschek, U. Müller, *International Tables for Crystallography - Volume A1: Symmetry relations between space groups*, 1. Aufl., Springer, Dordrecht, Holland, **2006**.
- [346] M. I. Aroyo, D. Orobengoa, G. de la Flor, E. S. Tasci, J. M. Perez-Mato, H. Wondratschek, *Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances* **2014**, 70, 126–37.
- [347] E. Kroumova, J. M. Perez-Mato, M. I. Aroyo, *Journal of Applied Crystallography* **1998**, 31, 646.
- [348] I. Aroyo Mois, M. Perez-Mato Juan, C. Capillas, E. Kroumova, S. Ivantchev, G. Madariaga, A. Kirov, H. Wondratschek, *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* **2006**, 221, 15.
- [349] P. Manfrinetti, M. Pani, *Journal of Alloys and Compounds* **2005**, 393, 180–184.
- [350] T. F. Fässler, S. Hoffmann, C. Kronseder, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2001**, 627, 2486.
- [351] E. J. Duwell, N. C. Baenziger, *Acta Crystallographica* **1955**, 8, 705–710.
- [352] A. C. Larson, D. T. Cromer, *Acta Crystallographica* **1961**, 14, 73–74.
- [353] F. Merlo, M. Pani, M. L. Fornasini, *Journal of the Less Common Metals* **1991**, 171, 329–336.
- [354] A. Iandelli, *Revue de Chimie Minerale* **1987**, 24, 28–31.
- [355] A. K. Ganguli, J. D. Corbett, *Journal of Solid State Chemistry* **1993**, 107, 480–488.
- [356] R. Pöttgen, P. E. Arpe, C. Felser, D. Kußmann, R. Müllmann, B. D. Mosel, B. Künnen, G. Kotzyba, *Journal of Solid State Chemistry* **1999**, 145, 668–677.
- [357] A. Czybulka, B. Pinger, H.-U. Schuster, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1989**, 579, 151–157.
- [358] E. Teatum, J. Waber, K. A. Gschneidner, *Compilation of calculated data useful in predicting metallurgical behavior of the elements in binary alloy systems*, Los Alamos Scientific Laboratory of the University of California, Los Alamos, N.M., **1960**, 225 p.
-

- 
- [359] R. Pöttgen, *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* **1996**, 211.
- [360] K. Koepernik, H. Eschrig, *Physical Review B* **1999**, 59, 1743–1757.
- [361] H. Eschrig, K. Koepernik, I. Chaplygin, *Journal of Solid State Chemistry* **2003**, 176, 482–495.
- [362] K. Andress, E. Alberti, *Zeitschrift für Metallkunde* **1935**, 27, 126.
- [363] Z. Ban, M. Sikirica, *Acta Crystallographica* **1965**, 18, 594–599.
- [364] K. Klepp, E. Parthé, *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **1982**, 38, 1105–1108.
- [365] G. Brauer, A. Mittius, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1942**, 249, 325–339.
- [366] E. L. Jacobson, R. D. Freeman, A. G. Tharp, A. W. Searcy, *Journal of the American Chemical Society* **1956**, 78, 4850–4852.
- [367] W. H. Lee, F. A. Yang, C. R. Shih, H. D. Yang, *Physical Review B* **1994**, 50, 6523–6525.
- [368] A. Iandelli, *Journal of the Less Common Metals* **1983**, 90, 121–126.
- [369] A. Mugnoli, A. Albinati, A. W. Hewat, *Journal of the Less Common Metals* **1984**, 97, L1–L3.
- [370] B. M. Sondezi-Mhlungu, D. T. Adroja, A. M. Strydom, S. Paschen, E. A. Goremychkin, *Physica B: Condensed Matter* **2009**, 404, 3032–3034.
- [371] D. Gignoux, D. Schmitt, M. Zerguine, *Solid State Communications* **1986**, 58, 559–562.
- [372] C. P. Sebastian, C. Fehse, H. Eckert, R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen, *Solid State Sciences* **2006**, 8, 1386–1392.
- [373] C. P. Sebastian, S. Rayaprol, R.-D. Hoffmann, U. C. Rodewald, T. Pape, R. Pöttgen, *Zeitschrift für Naturforschung B* **2007**, 62, 647–657.
- [374] J. Sakurai, K. Kegai, K. Nishimura, Y. Ishikawa, K. Mori, *Physica B: Condensed Matter* **1993**, 186–188, 583–585.
- [375] A. Aburto, E. Orgaz, *Physical Review B* **2007**, 75, 045130.
- [376] R. Skolozdra, O. Koretskaya, Y. Gorelenko, *Izvestiya Akademii Nauk SSSR Neorganicheskie Materialy* **1984**, 16, 604.
- [377] M. Pasturel, F. Weill, F. Bourée, J. L. Bobet, B. Chevalier, *Journal of Alloys and Compounds* **2005**, 397, 17–22.
- [378] W. H. Zachariasen, *Acta Crystallographica* **1948**, 1, 265–268.
- [379] B. Morosin, *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **1973**, 29, 2647–2648.
- [380] J. J. Pitha, A. L. Smith, R. Ward, *Journal of the American Chemical Society* **1947**, 69, 1870–1871.
- [381] W. H. Zachariasen, *Acta Crystallographica* **1949**, 2, 60–62.
- [382] T. Semi, Dissertation, Colorado School of Mines, **2013**.
- [383] J. N. Grin, *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly* **1986**, 117, 921–932.
- [384] B. Eisenmann, N. May, W. Müller, H. Schäfer, *Zeitschrift für Naturforschung B* **1972**, 27, 1155–1157.



- 
- [385] L. Frik, D. Johrendt, A. Mewis, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2006**, *632*, 1514–1517.
- [386] S. Stegmaier, T. F. Fässler, *Journal of Solid State Chemistry* **2012**, *192*, 312–324.
- [387] O. Bodak, E. Gladyshevskii, P. Kripyakevich, *Inorganic Materials* **1966**, *2*, 1861–1864.
- [388] J.-K. Liang, J.-T. Zhao, *Kexue Tongbao* **1986**, *31*, 455.
- [389] N. Dung, Y. Ota, K. Sugiyama, T. Matsuda, Y. Haga, K. Kindo, M. Hagiwara, T. Takeuchi, R. Settai, Y. Onuki, *Journal of the Physical Society of Japan* **2009**, *78*, 024712–1.
- [390] S. Siek, A. Szytuła, J. Leciejewicz, *Physica Status Solidi (a)* **1978**, *46*, K101–K105.
- [391] J. J. Bara, H. U. Hryniewicz, A. Miłoś, A. Szytuła, *Journal of the Less Common Metals* **1990**, *161*, 185–192.
- [392] E. M. Levin, O. I. Bodak, E. I. Gladyshevskii, V. G. Sinyushko, *Physica Status Solidi (a)* **1992**, *134*, 107–117.
- [393] M. Selsane, M. Lebail, N. Hamdaoui, J. P. Kappler, H. Noel, J. C. Achard, C. Godart, *Physica B: Condensed Matter* **1990**, *163*, 213–215.
- [394] E. A. Görlich, K. Latka, J. Moser, *Hyperfine Interactions* **1989**, *50*, 723–728.
- [395] K. Kaczmarska, J. Pierre, A. Ślebarski, A. Starczewska, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **1993**, *127*, 151–158.
- [396] K. Kaczmarska, J. Pierre, A. Ślebarski, R. V. Skolozdra, *Journal of Alloys and Compounds* **1993**, *196*, 165–170.
- [397] Y. Verbovytsky, K. Łątka, J. Przewoźnik, N. Leal, A. P. Gonçalves, *Intermetallics* **2012**, *20*, 176–182.
- [398] E. Cohen, T. Cvitas, J. Frey, B. Holström, K. Kuchitsu, R. Marquardt, I. Mills, F. Pavese, M. Quack, J. Stohner, H. Strauss, M. Takami, A. Thor, *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry*, 3. Aufl., IUPAC & RSC Publishing, Cambridge, **2008**, S. 233.
- [399] P. Enhang, *Encyclopedia of the Elements*, 1. Aufl., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2004**.



## 6 Abbildungsverzeichnis

2.1.	Schematische Darstellung eines n-Typ Leiters im Temperaturgradienten mit den auf die Elektronen wirkenden Kräften und Aufbau eines Thermoelements. . . . .	9
2.2.	Vergleich zwischen Seebeck- und Peltier-Effekt; rechts: Prinzip eines Thermoelektrischer Generators; links: Prinzip eines Peltier-Elements. . . . .	11
2.3.	links: Fermi-Dirac-Verteilung in Abhängigkeit der Energiedifferenz für unterschiedliche Temperaturen und zum Vergleich die Bose-Einstein-Verteilung (BE) bei 1100 °C; Mitte: Temperaturabhängigkeit der Besetzungswahrscheinlichkeiten $f$ gegen $\frac{k_B \cdot T}{\varepsilon - \mu}$ für $\varepsilon > \mu$ ; rechts: Vergleich zwischen der Fermi-Dirac- und der Maxwell-Boltzmann-Statistik. . . . .	22
2.4.	Schematische Darstellung von Bandstrukturen parabolischer Bänder mit einer Bandlücke von 2 eV; links: direkter Übergang; rechts: indirekter Übergang. . . . .	31
2.5.	Vergleich der maximalen Wirkungsgrade bei gegebenem Gütegrad mit der Carnot-Effizienz, Kaltseitentemperatur 50 °C. . . . .	37
2.6.	Schematische Darstellung des Arbeitsablaufs zur Synthese und Charakterisierung der untersuchten Verbindungen. . . . .	39
2.7.	Widerstandsrohrföfen STF 15/180 von Carbolite Gero GmbH & Co. KG, Neuhausen und Programmregler Eurotherm 3216P5 von Schneider Electric Systems Germany GmbH, Neuss. . . . .	40
2.8.	Schema eines Temperaturprogramms für die Synthese von Zintl-Verbindungen. . . . .	40
2.9.	Lichtbogenofen, links: dreidimensionale Darstellung des Glasreaktors; rechts: schematischer Aufbau. . . . .	41
2.10.	Durch zu hohe Temperatur im Hochfrequenz-Induktionsofen beschädigter Tantal-Tiegel. . . . .	42
2.11.	Schematischer Aufbau Hochfrequenz-Induktionsofen: 1. Hochfrequenzgenerator HF 5010; 2. Außenkreis; 3. Induktor; 4. luftgekühlter Quarzglasreaktor 5. Radiallüfter G3G160-AC50-01. . . . .	43
2.12.	Schema eines Temperaturprogramms für den Hochfrequenz-Induktionsofen. . . . .	44
2.13.	Schematischer Aufbau eines Handschuhkastens. . . . .	45
2.14.	Schematischer Aufbau einer Schutzgasanlagen mit Schlenk-Technik . . . . .	45
2.15.	Schematischer Aufbau einer Kammer der FAST-Anlage. . . . .	46
2.16.	FAST-Anlage in Betrieb. . . . .	48
2.17.	links: Graphit-Werkzeug aus Mantel, zwei Stempeln und einer Probe; rechts: schematische Darstellung mit Maßen des Werkzeugs. . . . .	48
2.18.	a) $T_{\text{FAST, BaZnSn}}$ , b) $p_{\text{FAST, BaZnSn}}$ , c) $z_{\text{FAST, BaZnSn}}$ , d) Spannung und Stromstärke der FAST-Anlage. . . . .	51
2.19.	$z_{\text{FAST, BaZnSn}}$ in Abhängigkeit der Temperatur $T_{\text{FAST, BaZnSn}}$ , die gepunktete Kurve stellt den Abkühlvorgang dar. . . . .	52
2.20.	Relative Ausdehnung der FAST-Anlage bei der Kalibrierung mit einem leeren Werkzeug bei 10, 30, 50 und 100 MPa. . . . .	53
2.21.	Lineare Regression der Datensätze. . . . .	53
2.22.	Korrigierter, relativer Traversenhub $z_{\text{FAST}^*, \text{BaZnSn}}$ in Abhängigkeit der Temperatur $T_{\text{FAST, BaZnSn}}$ , unterteilt in vier Sinter-Prozessschritte, Sinterdruck $p_{\text{FAST, BaZnSn}}$ (rot). . . . .	54
2.23.	Verdichtungsgeschwindigkeit des FAST-Prozesses von BaZnSn . . . . .	55

2.24.	Röntgenpulverdiffraktometer STADI P (STOE & Cie GmbH, Darmstadt).	59
2.25.	Verschiedene Probenhalter für Messung in: links: Transmission auf amorpher Folie; Mitte: Transmission in Glaskapillare; rechts: Reflexion.	59
2.26.	Hochtemperaturofen Basic (STOE & Cie GmbH, Darmstadt).	59
2.27.	Schematische Darstellung der van der Pauw-Methode zur Bestimmung von elektrischen Widerständen.	61
2.28.	links: Hochtemperaturmesssystem LSR-3 (LINSEIS Messgeräte GmbH, Selb) zur simultanen Bestimmung von $\sigma$ und $\alpha$ ; rechts: Vergrößerung des Messkopfes zur Aufnahme von zylindrischen Proben.	62
2.29.	Schema der Messanordnung des LSR-3.	63
2.30.	Schema der Messanordnung der orts aufgelösten Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten.	63
2.31.	Seebeck-Mikro-Thermosonde (DLR, Köln).	64
2.32.	Schematische Darstellung der Hall-Messanordnung; links: Kontaktierung und resultierende Widerstände; rechts: Ablenkung des elektrischen Flusses im Magnetfeld.	64
2.33.	Hall-Sonde IPS-HT-Hall 900K.	66
2.34.	Schematischer Aufbau der Messanordnung eines Wärmestrom-Kalorimeters.	68
2.35.	a) DSC 404 F1 Pegasus (NETZSCH GmbH & Co. Holding KG, Selb); b) DSC-Probenhalter; c) Schematischer Aufbau.	69
2.36.	Schematischer Messaufbau eines Gaspyknometers.	70
2.37.	Gaspyknometer AccuPyc II 1340 (Firma Micromeritics GmbH).	71
2.38.	Schematische Messanordnung der Laserflash-Methode.	72
2.39.	Temperaturverlauf nach der Laserpulseinkopplung; links: Verteilung in der Probe zu unterschiedlichen Zeiten; rechts: detektiertes Signal in Abhängigkeit der Zeit.	72
2.40.	a) LFA-1000 von LINSEIS Messgeräte GmbH, Selb; b) Probenwechsler für sechs zylindrische Formkörper mit 10 mm Durchmesser; c) Schematischer Aufbau.	74
2.41.	Rasterelektronenmikroskop JSM 6400 (Jeol Germany GmbH) mit Detektor.	75
3.1.	Schema eines thermoelektrischen Moduls.	86
3.2.	Bärnighausen-Stammbaum zu den Phasen $\text{AZnSn}$ und $\text{SrGaSn}$	88
3.3.	Ausschnitt aus der Gruppe-Untergruppe-Beziehung zwischen $\text{AlB}_2$ , $\text{SrZnSn}$ und $\text{CaZnSn}$ .	89
3.4.	Ausschnitt aus den Gruppe-Untergruppe-Beziehungen zwischen $\text{AlB}_2$ und $\text{LaZnSn}$ .	90
3.5.	Ausschnitt aus dem Bärnighausen-Stammbaum von $\text{AlB}_2$ zu $\text{EuZnSn}$ .	91
3.6.	Gruppe-Untergruppe-Beziehungen zwischen dem Aristotyp $\text{AlB}_2$ und $\text{TiNiSi}$ .	92
3.7.	Kristallstruktur von $\text{SrZnSn}$ (orange: Sr, schwarz: Zn, blau: Sn); links: Blickrichtung $a$ -Achse, rechts: Blickrichtung $c$ -Achse.	93
3.8.	Mögliche Strukturfragmente von $\text{SrZnSn}$ (orange: Sr, schwarz: Zn, blau: Sn); links: trigonalplanare Koordination in der $ab$ -Ebene, rechts: oktaedrische Koordination der Sr-Atome durch Zn-Atome.	94
3.9.	Kristallstruktur von $\text{CaZnSn}$ (grün: Ca, schwarz: Zn, blau: Sn); links: Blickrichtung $a$ -Achse, rechts: Blickrichtung $c$ -Achse.	94
3.10.	Kristallstruktur von $\text{YbZnSn}$ (grau: Yb, schwarz: Zn, blau: Sn), Blickrichtung $a$ -Achse.	95

3.11.	Strukturfragmente und Polyeder in CaZnSn (grün: Ca, schwarz: Zn, blau: Sn); links: tetraedrische Koordination von Zinn; Mitte: Oktaeder um Ca-Atome; rechts: trigonal-prismatische Koordination der Ca- durch drei Sn- und drei Zn-Atome. . . . .	96
3.12.	Kristallstrukturen der Verbindungen, Blickrichtung <i>a</i> -Achse; links: YZnSn; Mitte: LaZnSn; rechts: SrGaSn (grau: Y, violett: La, orange: Sr, schwarz: Zn, türkis: Ga, blau: Sn). . . . .	97
3.13.	Kristallstruktur von LaZnSn (violett: La, schwarz: Zn, blau: Sn), Blickrichtung <i>c</i> -Achse. . .	97
3.14.	Strukturfragmente und Polyeder von YZnSn und LaZnSn (grau: Y, violett: La, schwarz: Zn, blau: Sn); links: tetraedrische Koordination von Zink (KZ = 3+1) und trigonal-pyramidale Koordination von Zinn in der <i>ab</i> -Ebene; Mitte: Oktaeder um das Y1-Atom und trigonales Prisma um das Y2-Atom, rechts: trigonal-pyramidale Koordination von Zink in LaZnSn. .	98
3.15.	Kristallstruktur von EuZnSn (türkis: Eu, schwarz: Zn, blau: Sn); links: Blickrichtung <i>a</i> -Achse; rechts: Blickrichtung <i>c</i> -Achse. . . . .	99
3.16.	Strukturfragmente und Polyeder von EuZnSn (türkis: Eu, schwarz: Zn, blau: Sn); links: trigonal-pyramidale Koordination in der <i>ab</i> -Ebene, rechts: oktaedrische Koordinationen von Eu. . . . .	100
3.17.	Kristallstruktur mit Tetraedern des Zinks im EuZnSn (türkis: Eu, schwarz: Zn, blau: Sn); links: Blick in <i>b</i> , rechts: Verknüpfung der Polyeder. . . . .	101
3.18.	Pulverdiffraktogramm von CaZnSn (schwarz: beobachtet, rot: berechnet, grau: Differenz). .	102
3.19.	Pulverdiffraktogramme von YbZnSn (schwarz: beobachtet, rot: berechnet, grau: Differenz); berechnete Reflexlagen von YbZnSn (blau), Zinn (rosa), Zink (grün); oben: nach Vorbehandlung im Hochfrequenz-Induktionsofen; Mitte: nach Auslagerung; unten: nach Verdichtung. . . . .	103
3.20.	HT-XRD-Untersuchungen an YbZnSn (von oben: Heizen von 50 °C auf 600 °C, dann Abkühlen von 600 °C auf 400 °C. . . . .	105
3.21.	Pulverdiffraktogramme von YbZnSn während des Heizens, Zielphase in blau; oben: bei 50 °C; Mitte: bei 400 °C; unten: bei 600 °C. . . . .	106
3.22.	Pulverdiffraktogramme von YbZnSn während des Kühlens; oben: bei 600 °C; Mitte: bei 550 °C; unten: bei 400 °C. . . . .	107
3.23.	Abhängigkeit der Gitterparameter, des Zellvolumens und der Dichte von YbZnSn von der Temperatur; links: Gitterparameter <i>a</i> und <i>c</i> ; rechts: $V$ und $\frac{\rho}{\rho_0}$ . . . . .	108
3.24.	Mittels HT-Röntgenbeugung bestimmte Volumenausdehnungskoeffizienten $\gamma$ von YbZnSn.	108
3.25.	Pulverdiffraktogramme von YZnSn (schwarz: beobachtet, rot: berechnet, grau: Differenz); berechnete Reflexlagen von YZnSn (blau), Zinn (rosa); oben: nach Vorbehandlung im Hochfrequenz-Induktionsofen; Mitte: nach Temperaturbehandlung; unten: nach Verdichtung. . . . .	109
3.26.	Pulverdiffraktogramme von LaZnSn (schwarz: beobachtet, rot: berechnet, grau: Differenz); oben: nach Vorbehandlung im Hochfrequenz-Induktionsofen; Mitte: nach Auslagerung; unten: nach Verdichtung. . . . .	110
3.27.	Pulverdiffraktogramm von SrGaSn (schwarz: beobachtet, rot: berechnet, grau: Differenz). .	111
3.28.	Vergleich der Kristallstrukturen von SrGaSn (orange: Sr, türkis: Ga, blau: Sn); links: Literatur, rechts: eigene Arbeit. . . . .	112

3.29. Pulverdiffraktogramme von EuZnSn (schwarz: beobachtet, rot: berechnet, grau: Differenz); oben: nach Behandlung im Hochfrequenz-Induktionsofen; Mitte: nach Auslagerung; unten: nach Verdichtung. . . . .	112
3.30. Zusammenfassung der HT-XRD-Untersuchung an EuZnSn. . . . .	114
3.31. HT-Röntgenbeugung im Temperaturbereich von 430 bis 600 °C für EuZnSn; Tieftemperaturmodifikation blau, Hochtemperaturmodifikation rot, Übergangsbereich violett. . . . .	114
3.32. Hochtemperaturpulverdiffraktogramme von EuZnSn (schwarz: beobachtet, rot: berechnet, grau: Differenz). . . . .	115
3.33. Abhängigkeit der Gitterparameter, des Zellvolumens und der Dichte von EuZnSn von der Temperatur; links: Gitterparameter $a$ und $c$ ; rechts: $V$ und $\frac{\rho}{\rho_0}$ . . . . .	116
3.34. Mit Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie bestimmter Volumenausdehnungskoeffizient $\gamma$ von EuZnSn. . . . .	116
3.35. Thermoelektrische Charakterisierung von CaZnSn und YbZnSn (1); links: Seebeck-Koeffizienten; rechts: elektrische Leitfähigkeiten. . . . .	117
3.36. Thermoelektrische Charakterisierung von YZnSn, LaZnSn und SrGaSn (1); links: Seebeck-Koeffizienten; rechts: elektrische Leitfähigkeiten. . . . .	118
3.37. Thermoelektrische Charakterisierung von EuZnSn (1); links: Seebeck-Koeffizienten; rechts: elektrische Leitfähigkeiten. . . . .	118
3.38. Thermische Diffusivitäten der Verbindungen des Typs $AZnSn$ ( $A = Ca, Eu, La, Y, Yb$ ) und SrGaSn. . . . .	120
3.39. Thermoelektrische Charakterisierung von CaZnSn und YbZnSn (2); links: Wärmeleitfähigkeiten; rechts: Gütewerte. . . . .	120
3.40. Thermoelektrische Charakterisierung von YZnSn, LaZnSn und SrGaSn (2); links: Wärmeleitfähigkeiten; rechts: Gütewerte. . . . .	121
3.41. Thermoelektrische Charakterisierung von EuZnSn (2); links: Wärmeleitfähigkeiten; rechts: Gütewerte. . . . .	122
3.42. Pulverdiffraktogramm von SrZnSn (schwarz: beobachtet, rot: berechnet, grau: Differenz). . . . .	123
3.43. Pulverdiffraktogramm von BaZnSn (schwarz: beobachtet, rot: berechnet, grau: Differenz). . . . .	124
3.44. Thermoelektrische Charakterisierung von SrZnSn und BaZnSn (1); links: Seebeck-Koeffizienten; rechts: elektrische Leitfähigkeiten. . . . .	125
3.45. Ergebnisse der thermischen Analysen von SrZnSn und BaZnSn; a) spezifische Wärmekapazitäten von SrZnSn; b) Thermische Diffusivitäten. . . . .	126
3.46. Thermoelektrische Charakterisierung von SrZnSn und BaZnSn (2); links: Wärmeleitfähigkeiten; rechts: Gütewerte. . . . .	127
3.47. Berechnete thermoelektrische Eigenschaften von SrZnSn bei 200 °C in Abhängigkeit von der Ladungsträgerkonzentration $\eta$ , der experimentell bestimmte Wert von $\eta$ ist als gestrichelte Linie eingetragen. . . . .	128
3.48. Bandstruktur und Zustandsdichten von SrZnSn. . . . .	129
3.49. Dotierungsversuche von SrZnSn und erwartete Einflüsse auf die thermoelektrischen Eigenschaften; $5 \% \leq x, y, z \leq 20 \%$ . . . . .	130
3.50. Pulverdiffraktogramm der Probe der nominellen Zusammensetzung $Sr_{0,9}Ba_{0,1}ZnSn$ (schwarz: beobachtet, rot: berechnet, grau: Differenz). . . . .	131

3.51.	Pulverdiffraktogramme von Proben der nominellen Zusammensetzung $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ZnSn}$ . . .	132
3.52.	Pulverdiffraktogramme von $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{ZnSn}$ (schwarz: beobachtet, rot: berechnet, grau: Differenz); oben: nominelle Zusammensetzung $\text{Sr}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{ZnSn}$ ; Mitte: nominelle Zusammensetzung $\text{Sr}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{ZnSn}$ ; unten: nominelle Zusammensetzung $\text{Sr}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{ZnSn}$ nach Verdichtung. . .	134
3.53.	Pulverdiffraktogramm von einer Probe der nominellen Zusammensetzung $\text{Sr}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{ZnSn}$ (schwarz: beobachtet, rot: berechnet, grau: Differenz). . . . .	135
3.54.	Gitterparameter und Dichten der Dotierungsreihe $\text{Sr}_{1-x}\text{A}_x\text{ZnSn}$ (A - Ca, Ba, La, Eu). . . .	135
3.55.	Pulverdiffraktogramme von $\text{SrZn}_{1-y}\text{Ga}_y\text{Sn}$ (schwarz: beobachtet, rot: berechnet, grau: Differenz)); oben: nominelle Zusammensetzung $\text{SrZn}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{Sn}$ ; unten: nominelle Zusammensetzung $\text{SrZn}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{Sn}$ . . . . .	136
3.56.	Pulverdiffraktogramme von Proben der nominellen Zusammensetzung $\text{SrZnSn}_{0,95}\text{Si}_{0,05}$ (schwarz: beobachtet, rot: berechnet, grau: Differenz); oben: nach Synthese, unten: nach Verdichtung. . . . .	137
3.57.	Pulverdiffraktogramme von Proben der nominellen Zusammensetzung $\text{SrZnSn}_{0,9}\text{Si}_{0,1}$ (schwarz: beobachtet, rot: berechnet, grau: Differenz); oben: nach Synthese, unten: nach Verdichtung. . . . .	138
3.58.	Pulverdiffraktogramme von $\text{SrZnSn}_{1-z}\text{Sb}_z$ (schwarz: beobachtet, rot: berechnet, grau: Differenz); oben: nominelle Zusammensetzung $\text{SrZnSn}_{0,95}\text{Sb}_{0,05}$ ; unten: nominelle Zusammensetzung $\text{SrZnSn}_{0,8}\text{Sb}_{0,1}$ . . . . .	139
3.59.	Gitterparameter und Dichten von $\text{SrZn}_{1-y}\text{Ga}_y\text{Sn}_{1-z}\text{Te}_z$ (Te - Si, Sb). . . . .	140
3.60.	Thermoelektrische Charakterisierung der auf der Sr-Position mit Ca oder Ba substituierten Proben von $\text{SrZnSn}$ (1); links: Seebeck-Koeffizienten; rechts: elektrische Leitfähigkeiten. . .	141
3.61.	Thermoelektrische Charakterisierung der auf der Sr-Position mit La oder Eu dotierten Proben von $\text{SrZnSn}$ (1); links: Seebeck-Koeffizienten; rechts: elektrische Leitfähigkeiten. . .	141
3.62.	Thermoelektrische Charakterisierung der auf der Zn-Position mit Ga dotierten Proben von $\text{SrZnSn}$ (1); links: Seebeck-Koeffizienten; rechts: elektrische Leitfähigkeiten. . . . .	142
3.63.	Thermoelektrische Charakterisierung der auf der Sn-Position mit Si oder Sb dotierten Proben von $\text{SrZnSn}$ (1); links: Seebeck-Koeffizienten; rechts: elektrische Leitfähigkeiten. . . . .	143
3.64.	Thermische Diffusivitäten der Proben von $\text{SrZnSn}$ , die mit Ca, Ba, La, Eu (oben) bzw. Ga, Si, Sb (unten) dotiert wurden. . . . .	145
3.65.	Thermoelektrische Charakterisierung an auf der Sr-Position substituierten Proben von $\text{SrZnSn}$ (2); links: Wärmeleitfähigkeiten; rechts: Gütewerte. . . . .	146
3.66.	Thermoelektrische Charakterisierung an auf der Sr-Position mit Ca oder Ba dotierten Proben von $\text{SrZnSn}$ (2); links: Wärmeleitfähigkeiten; rechts: Gütewerte. . . . .	147
3.67.	Thermoelektrische Charakterisierung an auf der Zn-Position mit Ga dotierten Proben von $\text{SrZnSn}$ (2); links: Wärmeleitfähigkeiten; rechts: Gütewerte. . . . .	148
3.68.	Thermoelektrische Charakterisierung an auf der Sn-Position mit Ca oder Sb dotierten Proben von $\text{SrZnSn}$ (2); links: Wärmeleitfähigkeiten; rechts: Gütewerte. . . . .	148
3.69.	Widerstände aus den Hall-Messungen von $\text{SrZnSn}$ ; links: R1-4; rechts: R5/6 (im Magnetfeld). . .	150
3.70.	Ergebnisse der Hall-Messungen von $\text{SrZnSn}$ ; links: Vergleich der elektrischen Leitfähigkeiten; rechts: Hall-Konstanten, Ladungsträgerkonzentrationen und Mobilitäten. . . . .	151



3.71. Widerstände der Hall-Messung der auf der Sr-Position substituierten Proben; links: R1-4; rechts: R5/6 (im Magnetfeld). . . . .	151
3.72. Ergebnisse der Hall-Messung der auf der Sr-Position substituierten Proben (1); links: Vergleich der elektrischen Leitfähigkeiten; rechts: Hall-Konstanten. . . . .	152
3.73. Ergebnisse der Hall-Messung der auf der Sr-Position substituierten Proben (2); links: Ladungsträgerkonzentrationen; rechts: Ladungsträgermobilitäten. . . . .	153
3.74. Widerstände der Hall-Messungen der auf der Zn-Position dotierten Proben; links: R1-4; rechts: R5/6 im Magnetfeld. . . . .	153
3.75. Ergebnisse der Hall-Messungen der auf der Zn-Position dotierten Proben (1); links: Vergleich der elektrischen Leitfähigkeiten; rechts: Hall-Konstante. . . . .	154
3.76. Ergebnisse der Hall-Messungen der auf der Zn-Position dotierten Proben (2); links: Ladungsträgerkonzentration; rechts: Ladungsträgermobilität. . . . .	155
3.77. Widerstände der Hall-Messungen der auf der Sn-Position dotierten Proben; links: R1-4; rechts: R5/6 im Magnetfeld. . . . .	155
3.78. Ergebnisse der Hall-Messung der auf der Sn-Position dotierten Proben (1); links: Vergleich der elektrischen Leitfähigkeiten; rechts: Hall-Konstante. . . . .	156
3.79. Ergebnisse der Hall-Messung der auf der Sn-Position dotierten Proben (2); links: Ladungsträgerkonzentration; rechts: Ladungsträgermobilität. . . . .	157
3.80. Vergleich der maximalen Gütewerte der Proben $AZnSn$ ( $A = Ba, Ca, Eu, La, Sr, Y, Yb$ ) und $SrGaSn$ . . . . .	159
3.81. Vergleich der maximalen Gütewerte der dotierten Proben von $SrZnSn$ . . . . .	160
3.82. Bärnighausen-Stammbäume von den Aristotypen $ThCr_2Si_2$ und $AlB_2$ mit Abbausritten zu den vorgestellten Strukturtypen. . . . .	161
3.83. Bärnighausen-Symmetriebaum mit Atomlagenentwicklung von $BaAl_4$ zu $LaNiSi$ ( $LaPtSi$ -Typ). . . . .	162
3.84. Elementarzelle von $BaAl_4$ in der Raumgruppe $I4_1/a2/m2/d$ (gelb: Ba, grau: Al). . . . .	163
3.85. Gruppe-Untergruppe-Beziehungen vom Aristotyp $BaAl_4$ zum $LaPtSi$ -Typ. . . . .	164
3.86. Erweiterte Elementarzelle der Verbindung $LaCuSi$ , Blickrichtung entlang der $a$ -Achse (violett: La, türkis: Cu, rot: Si). . . . .	164
3.87. Kristallstrukturen der Verbindungen, Blickrichtung entlang der $b$ -Achse; links: $LaNiSn$ ; rechts: $CeNiSn$ (lila: Ce, violett: La, grün: Ni, blau: Sn). . . . .	165
3.88. Kristallstruktur des $LaPtSi$ -Typs (violett: La, grün: Ni, rot: Si); links: Blickrichtung entlang der $a$ -Achse, rechts: Blickrichtung entlang der $c$ -Achse. . . . .	167
3.89. Strukturfragmente und Polyeder des $LaPtSi$ -Typs (violett: La, grün: Ni, rot: Si); links: Koordinationspolyeder der Ni- und Si-Atome; rechts: Koordinationspolyeder ( $KZ = 6+6$ ) der La-Atome. . . . .	168
3.90. Pulverdiffraktogramme von $LaCuSi$ (schwarz: beobachtet, rot: berechnet, grau: Differenz); oben: nach Behandlung im Lichtbogenofen; unten: nach Verdichtung. . . . .	169
3.91. Pulverdiffraktogramme von $CeCuSi$ (schwarz: beobachtet, rot: berechnet, grau: Differenz); oben: nach Synthese im Lichtbogenofen; Mitte: nach Auslagerung; unten: nach Verdichtung. . . . .	171



3.92. Pulverdiffraktogramme von LaCuSn und Zersetzungsprodukten (schwarz: beobachtet, rot: berechnet, grau: Differenz); oben: nach Synthese im Lichtbogenofen; Mitte: nach Auslagerung; unten: nach Verdichtung. . . . .	172
3.93. Pulverdiffraktogramme von CeCuSn (schwarz: beobachtet, rot: berechnet, grau: Differenz); oben: nach Synthese im Lichtbogenofen; Mitte: nach Auslagerung; unten: nach Verdichtung.	173
3.94. Pulverdiffraktogramme von LaNiSn (schwarz: beobachtet, rot: berechnet, grau: Differenz); oben: nach Synthese im Lichtbogenofen; Mitte: nach Auslagerung; unten: nach Verdichtung.	174
3.95. Pulverdiffraktogramm von CeNiSn nach Auslagerung (schwarz: beobachtet, rot: berechnet, grau: Differenz). . . . .	175
3.96. Pulverdiffraktogramme von LaNiSi (schwarz: beobachtet, rot: berechnet, grau: Differenz); oben: nach Synthese im Lichtbogenofen; Mitte: nach Auslagerung; unten: nach Verdichtung.	177
3.97. Pulverdiffraktogramme von CeNiSi (schwarz: beobachtet, rot: berechnet, grau: Differenz); oben: nach Synthese im Lichtbogenofen; Mitte: nach Auslagerung; unten: nach Verdichtung.	178
3.98. Thermoelektrische Charakterisierung von CeCuSi, CeCuSn, LaCuSi und LaCuSn (1); links: Seebeck-Koeffizienten; rechts: elektrische Leitfähigkeiten. . . . .	180
3.99. Thermoelektrische Charakterisierung von CeNiSn und LaNiSn (1); links: Seebeck-Koeffizienten; rechts: elektrische Leitfähigkeiten. . . . .	181
3.100. Thermoelektrische Charakterisierung von CeNiSi und LaNiSi (1); links: Seebeck-Koeffizienten; rechts: elektrische Leitfähigkeiten. . . . .	182
3.101. Thermische Diffusivitäten der Verbindungen des Typs $ATMTt$ ( $A = \text{La, Ce}$ ; $TM = \text{Ni, Cu}$ ; $Tt = \text{Si, Sn}$ ). . . . .	183
3.102. Thermoelektrische Charakterisierung von CeCuSi, CeCuSn, LaCuSi und LaCuSn (2); links: Wärmeleitfähigkeiten; rechts: Gütewerte. . . . .	184
3.103. Thermoelektrische Charakterisierung von CeNiSn und LaNiSn (2); links: Wärmeleitfähigkeiten; rechts: Gütewerte. . . . .	184
3.104. Thermoelektrische Charakterisierung von CeNiSi und LaNiSi (2); links: Wärmeleitfähigkeiten; rechts: Gütewerte. . . . .	185
3.105. Vergleich der maximalen Gütewerte der Proben $ATMTt$ . . . . .	186
3.106. Bärnighausen-Symmetriebaum mit Atomlagenentwicklung von $\text{AlB}_2$ zu $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$ . . . . .	188
3.107. Kristallstruktur von $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$ (grün: Ca, rot: Si, grau: Al); links: Blickrichtung entlang der $a$ -Achse; rechts: Blickrichtung entlang der $c$ -Achse. . . . .	189
3.108. Erweiterte Elementarzelle von $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$ (grün: Ca, rot: Si, grau: Al); Blickrichtung entlang $c$ -Achse. . . . .	189
3.109. Strukturfragmente und Polyeder von $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$ (grün: Ca, rot: Si, grau: Al); links: tetraedrische Koordination der Al-Atome; Mitte: einfach überkappte, oktaedrische Koordination der Si-Atome; rechts: oktaedrische Koordination der Ca-Atome. . . . .	190
3.110. Pulverdiffraktogramme von $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$ (schwarz: beobachtet, rot: berechnet, grau: Differenz); oben: nach Synthese, unten: nach Verdichtung. . . . .	191
3.111. Hochtemperatur-pulverdiffraktometrische Messung von $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$ . . . . .	193
3.112. Temperaturabhängigkeit der Gitterparameter, des Volumens der Elementarzelle und der Dichte von $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$ ; links: Gitterparameter $a$ und $c$ ; rechts: $V$ und $\frac{\rho}{\rho_0}$ mit $\rho_0 = 2,405 \text{ g/cm}^3$ .	193
3.113. Volumenausdehnungskoeffizient $\gamma$ von $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$ . . . . .	194

3.114. Thermoelektrische Charakterisierung von $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$ (1): a) Seebeck-Koeffizienten; b) elektrische Leitfähigkeiten. . . . .	195
3.115. Ergebnisse der thermischen Analysen an $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$ : a) spezifische Wärmekapazitäten; b) thermischen Diffusivitäten. . . . .	196
3.116. Thermoelektrische Charakterisierung von $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$ (2): a) Wärmeleitfähigkeiten; b) Güte- werte. . . . .	196
3.117. Berechnete thermoelektrische Eigenschaften von $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$ bei 27 °C in Abhängigkeit von der Ladungsträgerkonzentration $\eta$ . . . . .	197
3.118. Bandstruktur und Zustandsdichten der Verbindung $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$ . . . . .	198
3.119. Erwartete Effekte der Substitution von Ca und Al in $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$ . . . . .	199
3.120. Pulverdiffraktogramme von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Al}_2\text{Si}_2$ (schwarz: beobachtet, rot: berechnet, grau: Differenz); oben: nominelle Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,95}\text{Ba}_{0,05}\text{Al}_2\text{Si}_2$ ; unten: nominelle Zusam- mensetzung $\text{Ca}_{0,9}\text{Ba}_{0,1}\text{Al}_2\text{Si}_2$ . . . . .	200
3.121. Pulverdiffraktogramme von $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Al}_2\text{Si}_2$ (schwarz: beobachtet, rot: berechnet, grau: Dif- ferenz); oben: nominelle Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{Al}_2\text{Si}_2$ ; unten: nominelle Zusam- mensetzung $\text{Ca}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Al}_2\text{Si}_2$ . . . . .	202
3.122. Pulverdiffraktometrische Untersuchung von einer Probe der nominellen Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Al}_2\text{Si}_2$ in Abhängigkeit von der Temperatur . . . . .	203
3.123. Abhängigkeit der Gitterparameter, der Volumina der Elementarzellen und der Dichten von einer Probe der nominellen Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Al}_2\text{Si}_2$ von der Temperatur; links: Gitterparameter $a$ und $c$ ; rechts: $V$ und $\frac{\rho}{\rho_0}$ . . . . .	204
3.124. Volumenausdehnungskoeffizienten $\gamma$ von einer Probe der nominellen Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Al}_2\text{Si}_2$ . . . . .	204
3.125. Pulverdiffraktogramme von $\text{CaAl}_{2-y}\text{Mn}_y\text{Si}_2$ (schwarz: beobachtet, rot: berechnet, grau: Dif- ferenz); oben: nominelle Zusammensetzung $\text{CaAl}_{1,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Si}_2$ ; unten: nominelle Zusamen- setzung $\text{CaAl}_{1,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Si}_2$ . . . . .	205
3.126. Pulverdiffraktometrische Untersuchung von einer Probe der nominellen Zusammensetzung $\text{CaAl}_{1,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Si}_2$ in Abhängigkeit von der Temperatur . . . . .	206
3.127. Abhängigkeit der Gitterparameter, der Volumina der Elementarzellen und der Dichten von einer Probe der nominellen Zusammensetzung $\text{CaAl}_{1,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Si}_2$ von der Temperatur; links: Gitterparameter $a$ und $c$ ; rechts: $V$ und $\rho/\rho_0$ . . . . .	207
3.128. Volumenausdehnungskoeffizient $\gamma$ von einer Probe mit der nominellen Zusammensetzung $\text{CaAl}_{1,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Si}_2$ . . . . .	207
3.129. Rasterelektronenmikroskopische Übersichtsaufnahme (2000x) von einer Probe der nomi- nellen Zusammensetzung $\text{CaAl}_{1,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Si}_2$ und mit EDS bestimmte Zusammensetzung der Fläche. . . . .	208
3.130. Vergrößerte rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (20000x) von einer Probe der nomi- nellen Zusammensetzung $\text{CaAl}_{1,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Si}_2$ und mit EDS bestimmte Zusammensetzung an zwei Messpunkten. . . . .	208
3.131. Pulverdiffraktogramme von $\text{CaAl}_{2-y}\text{Zn}_y\text{Si}_2$ (schwarz: beobachtet, rot: berechnet, grau: Dif- ferenz); oben: nominelle Zusammensetzung $\text{CaAl}_{1,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Si}_2$ ; unten: nominelle Zusamen- setzung $\text{CaAl}_{1,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Si}_2$ . . . . .	209

3.132. Gitterparameter und Dichten Verbindungen des Systems $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Al}_{2-y}\text{TM}_y\text{Si}_2$ ( $A = \text{Sr}, \text{Ba}; \text{TM} = \text{Mn}, \text{Zn}$ ). . . . .	210
3.133. Thermoelektrische Charakterisierung von auf der Ca-Position nominell substituierten Proben von $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$ (1): a) Seebeck-Koeffizienten; b) elektrische Leitfähigkeiten. . . . .	211
3.134. Thermoelektrische Charakterisierung an auf der Al-Position nominell dotierten Proben von $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$ (1): a) Seebeck-Koeffizienten; b) elektrische Leitfähigkeiten. . . . .	212
3.135. Ortsaufgelöste Messung des Seebeck-Koeffizienten von einer Probe der nominellen Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Al}_2\text{Si}_2$ ; links: Oberflächenscan; rechts: Histogramm. . . . .	213
3.136. Ortsaufgelöste Messung des Seebeck-Koeffizienten von einer Probe der nominellen Zusammensetzung $\text{CaAl}_{1,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Si}_2$ ; links: Oberflächenscan; rechts: Histogramm. . . . .	213
3.137. Thermische Diffusivitäten der Produkte der Dotierungsversuche von $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$ . . . . .	214
3.138. Spezifische Wärmekapazitäten von zwei Produkten der Dotierungsversuche von $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$ . . . . .	215
3.139. Thermoelektrische Charakterisierung von auf der Ca-Position substituierten Proben von $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$ (2): a) Wärmeleitfähigkeiten; b) Gütewerte. . . . .	216
3.140. Thermoelektrische Charakterisierung von auf der Al-Position dotierten Proben von $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$ (2): a) Wärmeleitfähigkeiten; b) Gütewerte. . . . .	216
3.141. Vergleich der maximalen Gütewerte im System $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Al}_{2-y}\text{TM}_y\text{Si}_2$ ( $A = \text{Sr}, \text{Ba}; \text{TM} = \text{Mn}, \text{Zn}$ ). . . . .	218
3.142. Bärnighausen-Symmetriebaum von $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ zu den vorgestellten Strukturtypen der Zusammensetzung 1:2:2 und mögliche Pfade entsprechend der Gruppe-Untergruppe-Beziehungen. . . . .	219
3.143. Bärnighausen-Symmetriebaum mit Atomlagenentwicklung von $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ zu $\text{SrZn}_2\text{Sn}_2$ . . . . .	220
3.144. Kristallstruktur von $\text{LaNi}_2\text{Si}_2$ (violett: La, grün: Ni, rot: Si); links: Blickrichtung entlang der $a$ -Achse, rechts: Blickrichtung entlang der $c$ -Achse. . . . .	221
3.145. Strukturfragmente und Polyeder in $\text{LaNi}_2\text{Si}_2$ (violett: La, grün: Ni, rot: Si); links: tetraedrische Koordination der Ni-Atome und quadratisch-pyramidale der Si-Atome ( $\text{KZ} = 4+1$ ); rechts: Koordinationspolyeder der La-Atome (Kuboktaeder, $\text{KZ} = 8+8$ ). . . . .	222
3.146. Kristallstruktur von $\text{LaNi}_2\text{Sn}_2$ (violett: La, grün: Ni, blau: Sn); links: Blickrichtung entlang der $a$ -Achse, rechts: Blickrichtung entlang der $c$ -Achse. . . . .	223
3.147. Strukturfragmente und Polyeder in $\text{LaNi}_2\text{Sn}_2$ (violett: La, grün: Ni, blau: Sn); links: Tetraeder der Sn1- und quadratisch-pyramidale Koordination der Sn2-Atome; rechts: Koordinationspolyeder der La-Atome (Kuboktaeder, $\text{KZ} = 8+8$ ). . . . .	224
3.148. Kristallstruktur von $\text{SrZn}_2\text{Sn}_2$ (orange: Sr, schwarz: Zn, blau: Sn); links: Blickrichtung entlang der $a$ -Achse; Mitte: Blickrichtung entlang der $b$ -Achse; rechts: Blickrichtung entlang der $c$ -Achse. . . . .	225
3.149. Pulverdiffraktogramm von $\text{CeMn}_2\text{Si}_2$ (schwarz: beobachtet, rot: berechnet, grau: Differenz) nach Verdichtung, * unidentifizierte Fremdreflexe. . . . .	227
3.150. Pulverdiffraktogramme von $\text{CeFe}_2\text{Si}_2$ (schwarz: beobachtet, rot: berechnet, grau: Differenz); oben: nach Synthese im Lichtbogenofen; unten: nach Auslagerung, * unidentifizierte Fremdreflexe. . . . .	228

3.151. Pulverdiffraktogramme von $\text{CeNi}_2\text{Si}_2$ (schwarz: beobachtet, rot: berechnet, grau: Differenz); oben: nach Synthese im Lichtbogenofen; Mitte: nach Auslagerung; unten: nach Verdichtung, * unidentifizierte Fremdreflexe. . . . .	229
3.152. Pulverdiffraktogramme von $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ (schwarz: beobachtet, rot: berechnet, grau: Differenz); oben: nach der Auslagerung; unten: nach Verdichtung. . . . .	230
3.153. Pulverdiffraktogramme von $\text{LaNi}_2\text{Si}_2$ (schwarz: beobachtet, rot: berechnet, grau: Differenz); oben: nach der Auslagerung; unten: nach Verdichtung. . . . .	232
3.154. Pulverdiffraktogramme von $\text{LaCu}_2\text{Si}_2$ (schwarz: beobachtet, rot: berechnet, grau: Differenz); oben: nach Synthese im Lichtbogenofen, Messung bei $79,8\ 2\theta$ abgebrochen; Mitte: nach Auslagerung; unten: nach Verdichtung, * unidentifizierte Fremdreflexe. . . . .	233
3.155. Pulverdiffraktogramme von $\text{CeNi}_2\text{Sn}_2$ (schwarz: beobachtet, rot: berechnet, grau: Differenz); oben: nach Synthese im Lichtbogenofen; Mitte: nach Auslagerung; unten: nach Verdichtung. . . . .	234
3.156. Pulverdiffraktogramme von $\text{CeCu}_2\text{Sn}_2$ (schwarz: beobachtet, rot: berechnet, grau: Differenz, blau: Zielphase berechnet, rosa: elementares Zinn berechnet, grün: $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ berechnet, braun: $\text{Cu}_4\text{O}_3$ berechnet); oben: nach Synthese im Lichtbogenofen; Mitte: nach Auslagerung; unten: nach Verdichtung mit Korrosionsprodukten, * unidentifizierte Fremdreflexe. . . . .	235
3.157. Pulverdiffraktogramme von $\text{LaNi}_2\text{Sn}_2$ (schwarz: beobachtet, rot: berechnet, grau: Differenz); oben: nach Synthese im Lichtbogenofen; Mitte: nach Auslagerung; unten: nach Verdichtung, * unidentifizierte Fremdreflexe. . . . .	237
3.158. Pulverdiffraktogramme von $\text{LaCu}_2\text{Sn}_2$ (schwarz: beobachtet, rot: berechnet, grau: Differenz); oben: nach Synthese im Lichtbogenofen; Mitte: nach Auslagerung; unten: nach Verdichtung, * unidentifizierte Fremdreflexe. . . . .	238
3.159. Pulverdiffraktogramm von $\text{SrZn}_2\text{Sn}_2$ nach Synthese (schwarz: beobachtet, rot: berechnet, grau: Differenz), * unidentifizierte Fremdreflexe. . . . .	239
3.160. Thermoelektrische Charakterisierung von $\text{CeMn}_2\text{Si}_2$ , $\text{CeFe}_2\text{Si}_2$ , $\text{CeNi}_2\text{Si}_2$ , $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ , $\text{LaNi}_2\text{Si}_2$ und $\text{LaCu}_2\text{Si}_2$ (1); links: Seebeck-Koeffizienten; rechts: elektrische Leitfähigkeiten. . . . .	241
3.161. Thermoelektrische Charakterisierung von $\text{CeNi}_2\text{Sn}_2$ , $\text{CeCu}_2\text{Sn}_2$ , $\text{LaNi}_2\text{Sn}_2$ und $\text{LaCu}_2\text{Sn}_2$ (1); links: Seebeck-Koeffizienten; rechts: elektrische Leitfähigkeiten. . . . .	242
3.162. Thermoelektrische Charakterisierung von $\text{SrZn}_2\text{Sn}_2$ (1); links: Seebeck-Koeffizienten; rechts: elektrische Leitfähigkeiten. . . . .	243
3.163. Thermische Diffusivitäten der Verbindungen des Typs $\text{ATM}_2\text{Tt}_2$ . . . . .	245
3.164. Thermoelektrische Charakterisierung von $\text{CeMn}_2\text{Si}_2$ , $\text{CeFe}_2\text{Si}_2$ , $\text{CeNi}_2\text{Si}_2$ , $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ , $\text{LaNi}_2\text{Si}_2$ und $\text{LaCu}_2\text{Si}_2$ (2); links: Wärmeleitfähigkeiten; rechts: Gütewerte. . . . .	245
3.165. Thermoelektrische Charakterisierung von $\text{CeNi}_2\text{Sn}_2$ , $\text{CeCu}_2\text{Sn}_2$ , $\text{LaNi}_2\text{Sn}_2$ und $\text{LaCu}_2\text{Sn}_2$ (2); links: Wärmeleitfähigkeiten; rechts: Gütewerte. . . . .	246
3.166. Thermoelektrische Charakterisierung $\text{SrZn}_2\text{Sn}_2$ (2); links: Wärmeleitfähigkeiten; rechts: Gütewerte. . . . .	246
3.167. Vergleich der maximalen Gütewerte der Proben $\text{ATM}_2\text{Tt}_2$ . . . . .	248

## 7 Tabellenverzeichnis

2.1. Quadratische Gleichungen zur Korrektur der Ausdehnung bei FAST-Prozessen. . . . .	54
2.2. Prozessschritte und die für die Röntgendiffraktion notwendigen Messgeometrien. . . . .	60
3.1. Kristallographische Parameter von SrZnSn und BaZnSn . . . . .	93
3.2. Ortsparameter von SrZnSn und BaZnSn . . . . .	93
3.3. Kristallographische Parameter von CaZnSn und YbZnSn. . . . .	95
3.4. Ortsparameter von CaZnSn und YbZnSn. . . . .	95
3.5. Kristallographische Parameter von YZnSn, LaZnSn und SrGaSn. . . . .	97
3.6. Atomparameter von YZnSn, LaZnSn und SrGaSn. . . . .	98
3.7. Kristallographische Parameter von EuZnSn. . . . .	100
3.8. Ortsparameter von EuZnSn. . . . .	100
3.9. Vergleich der kristallographischen Parameter von CaZnSn mit den Literaturwerten. . . . .	103
3.10. Vergleich der kristallographischen Parameter von YbZnSn mit den Literaturwerten. . . . .	104
3.11. Vergleich der Ortsparameter $z_c$ von YbZnSn mit den Literaturwerten. . . . .	104
3.12. Vergleich der kristallographischen Parameter von YZnSn mit den Literaturwerten. . . . .	107
3.13. Vergleich der Ortsparameter $z_c$ von YZnSn mit den Literaturwerten. . . . .	109
3.14. Vergleich der kristallographischen Parameter von LaZnSn mit den Literaturwerten. . . . .	110
3.15. Vergleich der Ortsparameter $z_c$ von LaZnSn mit den Literaturwerten . . . . .	111
3.16. Vergleich der kristallographischen Parameter von SrGaSn mit den Literaturwerten. . . . .	111
3.17. Vergleich der kristallographischen Parameter von Tieftemperatur-EuZnSn mit den Literaturwerten. . . . .	113
3.18. Vergleich der Ortsparameter von EuZnSn mit den Literaturwerten. . . . .	113
3.19. Dichten und relative Verdichtung der Verbindungen $AZnSn$ ( $A = Ca, Eu, La, Y, Yb$ ) und SrGaSn. (* auf 100 % gesetzt) . . . . .	119
3.20. Spezifische Wärmekapazitäten von $AZnSn$ ( $A = Ca, Eu, La, Y, Yb$ ) und SrGaSn nach dem Dulong-Petit'schen Gesetz. . . . .	120
3.21. Vergleich der kristallographischen Parameter von SrZnSn mit den Literaturwerten. . . . .	124
3.22. Vergleich der kristallographischen Parameter von BaZnSn mit den Literaturwerten . . . . .	124
3.23. Dichten von BaZnSn und SrZnSn. . . . .	126
3.24. Kristallographische Parameter von einer Probe mit den nominellen Zusammensetzungen $Sr_{0,9}Ba_{0,1}ZnSn$ und SrZnSn. . . . .	132
3.25. Kristallographische Parameter von Proben mit den nominellen Zusammensetzungen $Sr_{0,95}Ca_{0,05}ZnSn$ , $Sr_{0,9}Ca_{0,1}ZnSn$ und SrZnSn. . . . .	133
3.26. Kristallographische Parameter von Proben mit den nominellen Zusammensetzungen $Sr_{1-x}La_xZnSn$ mit $x = 0,05$ und $0,1$ sowie SrZnSn. . . . .	133
3.27. Kristallographische Parameter von einer Probe mit den nominellen Zusammensetzungen $Sr_{0,95}Eu_{0,05}ZnSn$ und SrZnSn. . . . .	134
3.28. Kristallographische Parameter von Proben der nominellen Zusammensetzung $SrZn_{1-y}Ga_ySn$ mit $y = 0,1$ und $0,2$ sowie SrZnSn. . . . .	136

3.29. Kristallographische Parameter von Proben der nominellen Zusammensetzung $\text{SrZnSn}_{1-z}\text{Si}_x$ mit $z = 0,05$ und $0,1$ sowie $\text{SrZnSn}$ . . . . .	138
3.30. Kristallographische Parameter von Proben der nominellen Zusammensetzung $\text{SrZnSn}_{1-x}\text{Sb}_x$ mit $x = 0,05$ und $0,2$ sowie $\text{SrZnSn}$ . . . . .	139
3.31. Dichten und relative Verdichtung von $\text{Sr}_{1-x}(\text{Ca}/\text{Ba}/\text{La}/\text{Eu})_x\text{Zn}_{1-y}\text{Ga}_y\text{Sn}_{1-z}(\text{Si}/\text{Sb})_z$ . (* auf 100 % gesetzt) . . . . .	144
3.32. Spezifische Wärmekapazitäten der dotierten Proben von $\text{SrZnSn}$ , berechnet mit dem Dulong- Petit'schen Gesetz. . . . .	145
3.33. Kristallographische Parameter von $\text{LaCuSi}$ , $\text{CeCuSi}$ , $\text{LaCuSn}$ und $\text{CeCuSn}$ . . . . .	165
3.34. Ortsparameter von $\text{LaCuSi}$ , $\text{CeCuSi}$ , $\text{LaCuSn}$ und $\text{CeCuSn}$ . . . . .	165
3.35. Kristallographische Parameter von $\text{LaNiSn}$ und $\text{CeNiSn}$ . . . . .	166
3.36. Ortsparameter von $\text{LaNiSn}$ und $\text{CeNiSn}$ . . . . .	166
3.37. Kristallographische Parameter von $\text{LaNiSi}$ und $\text{CeNiSi}$ . . . . .	167
3.38. Ortsparameter von $\text{LaNiSi}$ und $\text{CeNiSi}$ . . . . .	167
3.39. Vergleich der kristallographischen Parameter von $\text{LaCuSi}$ mit den Literaturwerten. . . . .	170
3.40. Vergleich der kristallographischen Parameter von $\text{CeCuSi}$ mit den Literaturwerten. . . . .	170
3.41. Vergleich der kristallographischen Parameter von $\text{LaCuSn}$ mit den Literaturwerten. . . . .	172
3.42. Vergleich der kristallographischen Parameter von $\text{CeCuSn}$ mit den Literaturwerten. . . . .	173
3.43. Vergleich der kristallographischen Parameter von $\text{LaNiSn}$ mit den Literaturwerten. . . . .	175
3.44. Vergleich der Ortsparameter von $\text{LaNiSn}$ mit den Literaturwerten. . . . .	175
3.45. Vergleich der kristallographischen Parameter von $\text{CeNiSn}$ mit den Literaturwerten. . . . .	176
3.46. Vergleich der Ortsparameter von $\text{CeNiSn}$ mit den Literaturwerten. . . . .	176
3.47. Vergleich der kristallographischen Parameter von $\text{LaNiSi}$ mit den Literaturwerten. . . . .	177
3.48. Vergleich der Ortsparameter von $\text{LaNiSi}$ mit den Literaturwerten. . . . .	178
3.49. Vergleich der kristallographischen Parameter von $\text{CeNiSi}$ mit den Literaturwerten. . . . .	179
3.50. Vergleich der Ortsparameter von $\text{CeNiSi}$ mit den Literaturwerten. . . . .	179
3.51. Dichten und relative Verdichtung der Verbindungen $ATMTt$ ( $A = \text{La}, \text{Ce}$ ; $TM = \text{Ni}, \text{Cu}$ ; $Tt = \text{Si}, \text{Sn}$ ). (* auf 100 % gesetzt) . . . . .	182
3.52. Spezifische Wärmekapazitäten von $ATMTt$ ( $A = \text{La}, \text{Ce}$ ; $TM = \text{Ni}, \text{Cu}$ ; $Tt = \text{Si}, \text{Sn}$ ) nach dem Dulong-Petit'schen Gesetz (berechnet) und mit dem Gerät LFA 1000 (gemessen). . . . .	183
3.53. Kristallographische Parameter von $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$ . . . . .	190
3.54. Ortsparameter von $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$ . . . . .	190
3.55. Vergleich der kristallographischen Parameter von $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$ mit den Literaturwerten. . . . .	192
3.56. Vergleich der Ortsparameter von $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$ mit den Literaturwerten. . . . .	192
3.57. Dichte und relative Verdichtung von $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$ . . . . .	195
3.58. Kristallographische Parameter von Proben der nominellen Zusammensetzung $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Al}_2\text{Si}_2$ mit $x = 0, 0,05, 0,1$ . . . . .	201
3.59. Ortsparameter von Proben der nominellen Zusammensetzung $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Al}_2\text{Si}_2$ mit $x = 0$ , $0,05, 0,1$ . . . . .	201
3.60. Kristallographische Parameter von Proben der nominellen Zusammensetzung $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Al}_2\text{Si}_2$ mit $x = 0, 0,05, 0,1$ . . . . .	202



3.61. Ortsparameter von Proben der nominellen Zusammensetzung $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Al}_2\text{Si}_2$ mit $x = 0, 0,05, 0,1$ . . . . .	203
3.62. Kristallographische Parameter von Proben der nominellen Zusammensetzung $\text{CaAl}_{2-y}\text{Mn}_y\text{Si}_2$ mit $y = 0, 0,1, 0,2$ . . . . .	205
3.63. Ortsparameter von Proben der nominellen Zusammensetzung $\text{CaAl}_{2-y}\text{Mn}_y\text{Si}_2$ mit $y = 0, 0,1, 0,2$ . . . . .	206
3.64. Kristallographische Parameter von Proben der nominellen Zusammensetzung $\text{CaAl}_{2-y}\text{Zn}_y\text{Si}_2$ mit $y = 0, 0,1, 0,2$ . . . . .	209
3.65. Ortsparameter von Proben der nominellen Zusammensetzung $\text{CaAl}_{2-y}\text{Zn}_y\text{Si}_2$ mit $y = 0, 0,1, 0,2$ . . . . .	210
3.66. Dichten und relative Verdichtung der Dotierungsversuche von $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$ . (* auf 100 % gesetzt)	214
3.67. Spezifische Wärmekapazitäten von Zielverbindungen der Dotierungsversuche von $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$ nach dem Dulong-Petit'schen Gesetz. . . . .	215
3.68. Kristallographische Parameter von $\text{CeMn}_2\text{Si}_2$ , $\text{CeFe}_2\text{Si}_2$ , $\text{CeNi}_2\text{Si}_2$ , $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ , $\text{LaNi}_2\text{Si}_2$ und $\text{LaCu}_2\text{Si}_2$ . . . . .	222
3.69. Ortsparameter von $\text{CeMn}_2\text{Si}_2$ , $\text{CeFe}_2\text{Si}_2$ , $\text{CeNi}_2\text{Si}_2$ , $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ , $\text{LaNi}_2\text{Si}_2$ und $\text{LaCu}_2\text{Si}_2$ . . . . .	222
3.70. Kristallographische Parameter von $\text{CeNi}_2\text{Sn}_2$ , $\text{CeCu}_2\text{Sn}_2$ , $\text{LaNi}_2\text{Sn}_2$ und $\text{LaCu}_2\text{Sn}_2$ . . . . .	223
3.71. Ortsparameter von $\text{CeNi}_2\text{Sn}_2$ , $\text{CeCu}_2\text{Sn}_2$ , $\text{LaNi}_2\text{Sn}_2$ und $\text{LaCu}_2\text{Sn}_2$ . . . . .	224
3.72. Kristallographische Parameter von $\text{SrZn}_2\text{Sn}_2$ . . . . .	225
3.73. Ortsparameter des $\text{SrZn}_2\text{Sn}_2$ . . . . .	225
3.74. Vergleich der kristallographischen Parameter von $\text{CeMn}_2\text{Si}_2$ mit den Literaturwerten. . . . .	227
3.75. Vergleich der kristallographischen Parameter von $\text{CeFe}_2\text{Si}_2$ mit den Literaturwerten. . . . .	227
3.76. Vergleich des Ortsparameters von $\text{CeFe}_2\text{Si}_2$ mit den Literaturwerten. . . . .	228
3.77. Vergleich der kristallographischen Parameter von $\text{CeNi}_2\text{Si}_2$ mit den Literaturwerten. . . . .	229
3.78. Vergleich des Ortsparameters von $\text{CeNi}_2\text{Si}_2$ mit den Literaturwerten. . . . .	230
3.79. Vergleich der kristallographischen Parameter von $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ mit den Literaturwerten. . . . .	231
3.80. Vergleich des Ortsparameters von $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ mit den Literaturwerten. . . . .	231
3.81. Vergleich der kristallographischen Parameter von $\text{LaNi}_2\text{Si}_2$ mit den Literaturwerten. . . . .	231
3.82. Vergleich des Ortsparameters von $\text{LaNi}_2\text{Si}_2$ mit den Literaturwerten. . . . .	231
3.83. Vergleich der kristallographischen Parameter von $\text{LaCu}_2\text{Si}_2$ mit den Literaturwerten. . . . .	232
3.84. Vergleich des Ortsparameters von $\text{LaCu}_2\text{Si}_2$ mit den Literaturwerten. . . . .	233
3.85. Vergleich der kristallographischen Parameter von $\text{CeNi}_2\text{Sn}_2$ mit den Literaturwerten. . . . .	234
3.86. Vergleich der Ortsparameter von $\text{CeNi}_2\text{Sn}_2$ mit den Literaturwerten. . . . .	235
3.87. Vergleich der kristallographischen Parameter von $\text{CeCu}_2\text{Sn}_2$ mit den Literaturwerten. . . . .	236
3.88. Vergleich der Ortsparameter von $\text{CeCu}_2\text{Sn}_2$ mit den Literaturwerten. . . . .	236
3.89. Vergleich der kristallographischen Parameter von $\text{LaNi}_2\text{Sn}_2$ mit den Literaturwerten. . . . .	236
3.90. Vergleich der Ortsparameter von $\text{LaNi}_2\text{Sn}_2$ mit den Literaturwerten. . . . .	237
3.91. Vergleich der kristallographischen Parameter von $\text{LaCu}_2\text{Sn}_2$ mit den Literaturwerten. . . . .	238
3.92. Vergleich der Ortsparameter von $\text{LaCu}_2\text{Sn}_2$ mit den Literaturwerten . . . . .	239
3.93. Vergleich der kristallographischen Parameter von $\text{SrZn}_2\text{Sn}_2$ mit den Literaturwerten. . . . .	239
3.94. Vergleich der Ortsparameter von $\text{SrZn}_2\text{Sn}_2$ mit den Literaturwerten. . . . .	240

3.95. Dichten und relative Verdichtung der Verbindungen $ATM_2Tt_2$ ( $A = \text{Sr, La, Ce}$ ; $TM = \text{Mn, Fe, Ni, Cu}$ ; $Tt = \text{Si, Sn}$ ). (* auf 100 % gesetzt)	244
3.96. Spezifische Wärmekapazitäten von $ATM_2Tt_2$ nach dem Dulong-Petit'schen Gesetz.	245
A.1. Hersteller, Reinheit und ausgewählte, physikalische Eigenschaften der Elemente.	I
A.2. Einwaagen für die Synthesversuche von allen Verbindungen des Typs $ABX$ und $AB_2X_2$ mit Dotierungsmittel $D$	I
A.3. Temperaturen $T$ und Haltezeiten $t$ der Synthesen im Widerstandsrohröfen (WRO), im Lichtbogenöfen (LB-Ofen) und Hochfrequenz-Induktionsofen (HF-IO) (Index 1) sowie Auslagerungen im Widerstandsrohröfen (WRO) (Index 2) des Typs $ABX$ und $AB_2X_2$ . Für Synthesen im Lichtbogenöfen sind sowohl Temperatur als auch Zeit nicht genau bekannt.	III
A.4. Heizraten, maximale Temperaturen, Haltezeiten, Sinterdrucke, Methode zur Bestimmung der Temperaturen (Thermoelement - TC; Pyrometer - Py) und Temperaturen, bei der das Sintern der Proben beginnt.	V
A.5. Maße, Massen und Dichten der Formkörper.	VI
A.6. Umrechnung von Kraft in Sinterdruck der FAST-Anlage in Abhängigkeit vom Stempeldurchmesser des Graphit-Werkzeugs.	VIII



---

## 8 Abkürzungsverzeichnis

<b>Abb.</b>	Abbildung
<b>AIST</b>	National Institute of Advanced Industrial Science and Technology
<b>ASRG</b>	Advanced Stirling Radioisotope Generator
<b>DFT</b>	Dichtefunktionaltheorie
<b>DLR</b>	Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e. V.
<b>DSC</b>	Dynamische Differenzkalorimetrie (engl. differential scanning calorimetry)
<b>DSP</b>	Direktsinterpresse
<b>EDS</b>	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
<b>etc.</b>	et cetera (lat. für und die übrigen)
<b>FAST</b>	Feld-Assistierte Sinter Technologie (engl. Field-Assisted Sintering Technology; c.f. Spark Plasma Sintering)
<b>HF-IO</b>	Hochfrequenz-Induktionsofen
<b>HMS</b>	Höhere Mangansilizide (engl. higher manganese silicide)
<b>HT-XRD</b>	Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie
<b>ICSD</b>	Inorganic Crystal Structure Database
<b>KZ</b>	Koordinationszahl
<b>LAST</b>	Lead Antimony Silver Telluride
<b>LASTT</b>	Lead Antimony Silver Tin Telluride
<b>LB-Ofen</b>	Lichtbogenofen
<b>LKW</b>	Lastkraftwagen
<b>LT</b>	Ladungsträger
<b>MBE</b>	Molekularstahlepitaxie (engl. molecular beam epitaxy)
<b>MPa</b>	Megapascal
<b>N</b>	Angabe zur Reinheit: 5N entspricht 99,999%
<b>nM</b>	negatives Magnetfeld
<b>NM</b>	Null-Magnetfeld
<b>OCC</b>	engl. ‘open circuit condition’

---

<b>OEM</b>	Original Equipment Manufacturer
<b>Pa</b>	Pascal
<b>PKW</b>	Personenkraftwagen
<b>pM</b>	positives Magnetfeld
<b>REM</b>	Rasterelektronenmikroskop
<b>RT</b>	Raumtemperatur
<b>RTG</b>	Radioisotope thermoelectric generator
<b>SCC</b>	engl. 'short circuit condition'
<b>SDD</b>	Silicon Drift Detektor
<b>SMT</b>	Seebeck-Mikro-Thermosonde
<b>SNAP</b>	Systems for Nuclear Auxiliary Power
<b>TAGS</b>	Tellurium Antimony Germanium Silver
<b>TE</b>	Thermische Ausdehnung (engl.: thermal expansion)
<b>TEC</b>	Thermoelektrischer Kühler (engl. thermoelectric cooler)
<b>TEG</b>	Thermoelektrischer Generator (engl. thermoelectric generator)
<b>TEH</b>	Thermoelektrischer Heizer
<b>TEK</b>	Thermoelektrischer Kühler
<b>VEC</b>	Valenzelektronenzahl
<b>WRO</b>	Widerstandsrohröfen

# A Anhang

Tabelle A.1.: Hersteller, Reinheit und ausgewählte, physikalische Eigenschaften der Elemente.

Element	Hersteller	Reinheit / %	$M$ / $\text{g/mol}$ [398]	$T_S$ / $^\circ\text{C}$ [399]	$R(\text{CN} = 12)$ / $\text{\AA}$ [358]
Al	Smart Elements	99,999	26,982	660,3	1,432
Si	Chempur	99,999	28,086	1414	1,322
Ca	Sigma-Aldrich	99,99	40,078	842	1,974
Mn	Chempur	99,99	54,938	1246	1,254
Fe	Smart Elements	99,995	55,845	1538	1,274
Ni	Chempur	99,99	58,693	1455	1,246
Cu	Smart Elements	99,99	63,546	1084,6	1,278
Zn	Chempur	99,999	65,409	419,5	1,394
Ga	Ventron	99,999	69,723	29,77	1,353
Sr	Chempur	99	87,620	777	2,151
Y	Chempur	99,9	88,906	1522	1,773
Sn	Chempur	99,9999	118,710	231,9	1,631
Sb	Chempur	99,999	121,760	630,6	1,58
Ba	Smart Elements	99,5	137,327	727	2,236
La	Smart Elements	99,9	139,906	921	1,877
Ce	Alpha Aesar	99,8	140,116	798	1,846
Eu	Chempur	99,9	151,964	822	1,798
Yb	Sigma-Aldrich	99,9	173,040	819	1,939

Tabelle A.2.: Einwaagen für die Synthesversuche von allen Verbindungen des Typs  $ABX$  und  $AB_2X_2$  mit Dotierungsmittel  $D$

Verbindung	$n(A)$	$m(A)$	$n(B)$	$m(B)$	$n(X)$	$m(X)$	$n(D)$	$m(D)$
$ATMTt/ATM_2Tt_2/D$	/ mmol	/ g	/ mmol	/ g	/ mmol	/ g	/ mmol	/ g
$\text{Sr}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{ZnSn}$	9,5	0,832	10	0,654	10	1,187	0,5	0,020
$\text{Sr}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{ZnSn}$	9	0,789	10	0,654	10	1,187	1	0,040
$\text{Sr}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{ZnSn}$	9	0,789	10	0,654	10	1,187	1	0,137
$\text{Sr}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{ZnSn}$	8	0,701	10	0,654	10	1,187	2	0,275
$\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{ZnSn}$	9,5	0,832	10	0,654	10	1,187	0,5	0,070
$\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{ZnSn}$	9	0,789	10	0,654	10	1,187	1	0,140
$\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{ZnSn}$	9,5	0,832	10	0,654	10	1,187	0,5	0,076
$\text{SrZn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Sn}$	10	0,876	9	0,589	10	1,187	1	0,070
$\text{SrZn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Sn}$	10	0,876	8	0,523	10	1,187	2	0,139
$\text{SrZnSn}_{0.95}\text{Si}_{0.05}$	10	0,876	10	0,654	9,5	1,128	0,5	0,014
$\text{SrZnSn}_{0.9}\text{Si}_{0.1}$	10	0,876	10	0,654	9	1,068	1	0,028

<b>Verbindung</b>	<b><math>n(A)</math></b>	<b><math>m(A)</math></b>	<b><math>n(B)</math></b>	<b><math>m(B)</math></b>	<b><math>n(X)</math></b>	<b><math>m(X)</math></b>	<b><math>n(D)</math></b>	<b><math>m(D)</math></b>
<i>ATMTt/ATM<sub>2</sub>Tt<sub>2</sub>/D</i>	/ mmol	/ g	/ mmol	/ g	/ mmol	/ g	/ mmol	/ g
SrZnSn <sub>0.95</sub> Sb <sub>0.05</sub>	10	0,876	10	0,654	9,5	1,128	0,5	0,061
SrZnSn <sub>0.9</sub> Sb <sub>0.1</sub>	10	0,876	10	0,654	9	1,068	1	0,122
SrZnSn <sub>0.8</sub> Sb <sub>0.2</sub>	10	0,876	10	0,654	8	0,950	2	0,244
SrZnSn	10	0,876	10	0,654	10	1,187		
BaZnSn	10	1,373	10	0,654	10	1,187		
CaZnSn	10	0,401	10	0,654	10	1,187		
YbZnSn	10	1,730	10	0,654	10	1,187		
YZnSn	10	0,889	10	0,654	10	1,187		
LaZnSn	10	1,399	10	0,654	10	1,187		
SrGaSn	10	0,876	10	0,697	10	1,187		
EuZnSn	10	1,520	10	0,654	10	1,187		
CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	10	0,401	20	0,540	20	0,562		
Ca <sub>0.95</sub> Sr <sub>0.05</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	9,5	0,381	20	0,540	20	0,562	0,5	0,044
Ca <sub>0.9</sub> Sr <sub>0.1</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	9	0,361	20	0,540	20	0,562	1	0,088
Ca <sub>0.95</sub> Ba <sub>0.05</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	9,5	0,381	20	0,540	20	0,562	0,5	0,069
Ca <sub>0.9</sub> Ba <sub>0.1</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	9	0,361	20	0,540	20	0,562	1	0,137
CaAl <sub>1.9</sub> Mn <sub>0.1</sub> Si <sub>2</sub>	10	0,401	19	0,513	20	0,562	1	0,055
CaAl <sub>1.8</sub> Mn <sub>0.2</sub> Si <sub>2</sub>	10	0,401	18	0,486	20	0,562	2	0,110
CaAl <sub>1.9</sub> Zn <sub>0.1</sub> Si <sub>2</sub>	10	0,401	19	0,513	20	0,562	1	0,065
CaAl <sub>1.8</sub> Zn <sub>0.2</sub> Si <sub>2</sub>	10	0,401	18	0,486	20	0,562	2	0,131
CeCuSi	10	1,401	10	0,635	10	0,281		
CeCuSn	10	1,401	10	0,635	10	1,187		
CeFeSi	10	1,401	10	0,558	10	0,281		
CeMnSi	10	1,401	10	0,549	10	0,281		
CeNiSi	10	1,401	10	0,587	10	0,281		
CeNiSn	10	1,401	10	0,587	10	1,187		
LaCuSi	10	1,399	10	0,635	10	0,281		
LaCuSn	10	1,399	10	0,635	10	1,187		
LaFeSi	10	1,399	10	0,558	10	0,281		
LaNiSi	10	1,399	10	0,587	10	0,281		
LaNiSn	10	1,399	10	0,587	10	1,187		
SrCuSn	10	0,876	10	0,635	10	1,187		
SrFeSi	10	0,876	10	0,558	10	0,281		
SrFeSn	10	0,876	10	0,558	10	1,187		
SrMnSi	10	0,876	10	0,549	10	0,281		
SrMnSn	10	0,876	10	0,549	10	1,187		
SrNiSi	10	0,876	10	0,587	10	0,281		
SrNiSn	10	0,876	10	0,587	10	1,187		
CeCu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	6	0,841	12	0,762	12	0,337		

<b>Verbindung</b>	<b><math>n(A)</math></b>	<b><math>m(A)</math></b>	<b><math>n(B)</math></b>	<b><math>m(B)</math></b>	<b><math>n(X)</math></b>	<b><math>m(X)</math></b>	<b><math>n(D)</math></b>	<b><math>m(D)</math></b>
<i>ATMTt/ATM<sub>2</sub>Tt<sub>2</sub>/D</i>	/ mmol	/ g	/ mmol	/ g	/ mmol	/ g	/ mmol	/ g
CeCu <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub>	6	0,841	12	0,762	12	1,425		
CeFe <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	6	0,841	12	0,670	12	0,337		
CeFe <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub>	6	0,841	12	0,670	12	1,425		
CeMn <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	6	0,841	12	0,659	12	0,337		
CeNi <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	6	0,841	12	0,704	12	0,337		
CeNi <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub>	6	0,841	12	0,704	12	1,425		
CeZn <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub>	6	0,841	12	0,785	12	1,425		
LaCu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	6	0,839	12	0,762	12	0,337		
LaCu <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub>	6	0,839	12	0,762	12	1,425		
LaNi <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	6	0,839	12	0,704	12	0,337		
LaNi <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub>	6	0,839	12	0,704	12	1,425		
SrCu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	6	0,526	12	0,762	12	0,337		
SrFe <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	6	0,526	12	0,670	12	0,337		
SrMn <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	6	0,526	12	0,659	12	0,337		
SrMn <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub>	6	0,526	12	0,659	12	1,425		
SrNi <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	6	0,526	12	0,704	12	0,337		
SrNi <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub>	6	0,526	12	0,704	12	1,425		
SrZn <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub>	6	0,526	12	0,785	12	1,425		

Tabelle A.3.: Temperaturen  $T$  und Haltezeiten  $t$  der Synthesen im Widerstandsrohrföfen (WRO), im Lichtbogenföfen (LB-Ofen) und Hochfrequenz-Induktionföfen (HF-IO) (Index 1) sowie Auslagerungen im Widerstandsrohrföfen (WRO) (Index 2) des Typs  $ABX$  und  $AB_2X_2$ . Für Synthesen im Lichtbogenföfen sind sowohl Temperatur als auch Zeit nicht genau bekannt.

<b>Zielverbindung</b>	<b>Synthese</b>	<b><math>T_1</math> / °C</b>	<b><math>t_1</math> / h</b>	<b><math>T_2</math> / °C</b>	<b><math>t_2</math> / h</b>
Sr <sub>0.95</sub> Ca <sub>0.05</sub> ZnSn	WRO	875	24	750	72
Sr <sub>0.9</sub> Ca <sub>0.1</sub> ZnSn	WRO	875	24	750	72
Sr <sub>0.9</sub> Ba <sub>0.1</sub> ZnSn	WRO	875	24	750	72
Sr <sub>0.8</sub> Ba <sub>0.2</sub> ZnSn	WRO	875	24	750	72
Sr <sub>0.95</sub> La <sub>0.05</sub> ZnSn	WRO	950	24	750	72
Sr <sub>0.9</sub> La <sub>0.1</sub> ZnSn	WRO	950	24	750	72
Sr <sub>0.95</sub> Eu <sub>0.05</sub> ZnSn	WRO	875	24	750	72
SrZn <sub>0.9</sub> Ga <sub>0.1</sub> Sn	WRO	875	24	750	72
SrZn <sub>0.8</sub> Ga <sub>0.2</sub> Sn	WRO	875	24	750	72
SrZnSn <sub>0.95</sub> Si <sub>0.05</sub>	WRO	875	24	750	72
SrZnSn <sub>0.9</sub> Si <sub>0.1</sub>	WRO	875	24	750	72
SrZnSn <sub>0.95</sub> Sb <sub>0.05</sub>	WRO	875	24	750	72
SrZnSn <sub>0.9</sub> Sb <sub>0.1</sub>	WRO	875	24	750	72
SrZnSn <sub>0.8</sub> Sb <sub>0.2</sub>	WRO	875	24	750	72

Zielverbindung	Synthese	$T_1$ / °C	$t_1$ / h	$T_2$ / °C	$t_2$ / h
SrZnSn	WRO	875	24	750	72
BaZnSn	WRO	875	24	750	72
CaZnSn	WRO	875	24	750	72
YbZnSn	HF-IO	1600	1	750	72
YZnSn	HF-IO	1500	1	750	72
LaZnSn	HF-IO	1500	1	800	72
SrGaSn	WRO	875	24	750	72
EuZnSn	HF-IO	1600	1	750	72
CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	LB-Ofen			750	72
Ca <sub>0.95</sub> Sr <sub>0.05</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	LB-Ofen			750	72
Ca <sub>0.9</sub> Sr <sub>0.1</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	LB-Ofen			750	72
Ca <sub>0.95</sub> Ba <sub>0.05</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	LB-Ofen			750	72
Ca <sub>0.9</sub> Ba <sub>0.1</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	LB-Ofen			750	72
CaAl <sub>1.9</sub> Mn <sub>0.1</sub> Si <sub>2</sub>	LB-Ofen			750	72
CaAl <sub>1.8</sub> Mn <sub>0.2</sub> Si <sub>2</sub>	LB-Ofen			750	72
CaAl <sub>1.9</sub> Zn <sub>0.1</sub> Si <sub>2</sub>	LB-Ofen			750	72
CaAl <sub>1.8</sub> Zn <sub>0.2</sub> Si <sub>2</sub>	LB-Ofen			750	72
CeCuSi	LB-Ofen			950	72
CeCuSn	LB-Ofen			950	120
CeFeSi	LB-Ofen			950	168
CeMnSi	LB-Ofen			950	168
CeNiSi	LB-Ofen			950	168
CeNiSn	LB-Ofen			950	120
LaCuSi	LB-Ofen			950	96
LaCuSn	LB-Ofen			950	144
LaNiSi	LB-Ofen			950	168
LaNiSn	LB-Ofen			950	144
CeCu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	LB-Ofen			950	72
CeCu <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub>	LB-Ofen			950	72
CeFe <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	LB-Ofen			950	72
CeMn <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	LB-Ofen			950	72
CeNi <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	LB-Ofen			950	72
CeNi <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub>	LB-Ofen			950	72
LaCu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	LB-Ofen			950	96
LaCu <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub>	LB-Ofen			950	72
LaNi <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	LB-Ofen			950	72
LaNi <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub>	LB-Ofen			950	72
SrZn <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub>	WRO	875	24	750	72

Tabelle A.4.: Heizraten, maximale Temperaturen, Haltezeiten, Sinterdrucke, Methode zur Bestimmung der Temperaturen (Thermoelement - TC; Pyrometer - Py) und Temperaturen, bei der das Sintern der Proben beginnt.

Verbindung	HR / °C/min	$T_{\text{max.}}$ / °C	$t_{\text{dwell}}$ / min	$p_{\text{FAST}}$ / MPa	TC / Py	$T_{\text{sint.}}$ / °C
Sr <sub>0.95</sub> Ca <sub>0.05</sub> ZnSn	100	680	5	50	TC	550
Sr <sub>0.9</sub> Ca <sub>0.1</sub> ZnSn	100	670	5	50	TC	520
Sr <sub>0.9</sub> Ba <sub>0.1</sub> ZnSn	100	650	5	100	TC	450
Sr <sub>0.8</sub> Ba <sub>0.2</sub> ZnSn	100	710	0	100	TC	520
Sr <sub>0.95</sub> La <sub>0.05</sub> ZnSn	100	770	5	50	TC	510
Sr <sub>0.9</sub> La <sub>0.1</sub> ZnSn	100	710	5	50	TC	610
Sr <sub>0.95</sub> Eu <sub>0.05</sub> ZnSn	100	670	5	100	TC	580
SrZn <sub>0.9</sub> Ga <sub>0.1</sub> Sn	100	700	5	100	TC	430
SrZn <sub>0.8</sub> Ga <sub>0.2</sub> Sn	100	680	5	100	TC	450
SrZnSn <sub>0.95</sub> Si <sub>0.05</sub>	100	800	10	50	TC	500
SrZnSn <sub>0.9</sub> Si <sub>0.1</sub>	100	800	10	50	TC	600
SrZnSn <sub>0.95</sub> Sb <sub>0.05</sub>	100	650	5	100	TC	600
SrZnSn <sub>0.9</sub> Sb <sub>0.1</sub>	100	670	5	100	TC	510
SrZnSn <sub>0.8</sub> Sb <sub>0.2</sub>	100	660	5	100	TC	480
SrZnSn	100	700	5	50	TC	500
BaZnSn	100	670	5	50	TC	470
CaZnSn	100	670	5	50	TC	550
YbZnSn	100	660	5	100	TC	500
YZnSn	100	750	5	100	TC	670
LaZnSn	100	800	5	50	TC	700
SrGaSn	100	650	5	100	TC	450
EuZnSn	100	670	5	100	TC	550
CeCuSi	100	955	5	100	TC	920
CeCuSn	100	1020	5	100	Py	960
CeFeSi	100	940	5	100	TC	910
CeMnSi	100	1080	5	100	Py	1060
CeNiSi	100	1030	5	100	Py	930
CeNiSn	100	1020	5	100	Py	970
LaCuSi	100	1040	5	100	Py	1020
LaCuSn	100	1000	5	100	Py	940
LaNiSi	100	975	5	100	TC	950
LaNiSn	100	970	5	100	TC	930
CeCu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	100	1200	5	100	Py	850
CeCu <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub>	100	970	5	100	Py	760
CeFe <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	100	1150	5	100	Py	830
CeMn <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	100	1140	5	100	Py	900
CeNi <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	100	1300	5	100	Py	950

Verbindung	HR / °C/min	$T_{\text{max.}}$ / °C	$t_{\text{dwell}}$ / min	$p_{\text{FAST}}$ / MPa	TC / Py	$T_{\text{sint.}}$ / °C
CeNi <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub>	100	1100	5	100	Py	750
LaCu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	100	1150	5	100	Py	850
LaCu <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub>	100	980	5	100	Py	790
LaNi <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	100	1250	5	100	Py	1000
LaNi <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub>	100	1100	5	100	Py	850
SrZn <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub>	100	670	5	100	TC	520

Tabelle A.5.: Maße, Massen und Dichten der Formkörper.

Verbindung	$\varnothing_{\text{FAST}}$ / cm	$h_{\text{FAST}}$ / cm	$V$ / cm <sup>3</sup>	$m$ / g	$\rho_{\text{geo.}}$ / g/cm <sup>3</sup>
Sr <sub>0.95</sub> Ca <sub>0.05</sub> ZnSn	1,02	0,414	0,337	1,700	5,045
Sr <sub>0.9</sub> Ca <sub>0.1</sub> ZnSn	1,01	0,351	0,280	1,437	5,129
Sr <sub>0.9</sub> Ba <sub>0.1</sub> ZnSn	1,01	0,533	0,424	2,224	5,240
Sr <sub>0.8</sub> Ba <sub>0.2</sub> ZnSn	1,00	0,301	0,238	1,225	5,138
Sr <sub>0.95</sub> La <sub>0.05</sub> ZnSn	1,02	0,158	0,128	0,665	5,190
Sr <sub>0.9</sub> La <sub>0.1</sub> ZnSn	1,02	0,367	0,298	1,576	5,296
Sr <sub>0.95</sub> Eu <sub>0.05</sub> ZnSn	1,02	0,285	0,231	1,223	5,305
SrZn <sub>0.9</sub> Ga <sub>0.1</sub> Sn	1,02	0,380	0,311	1,617	5,196
SrZn <sub>0.8</sub> Ga <sub>0.2</sub> Sn	1,01	0,380	0,305	1,599	5,242
SrZnSn <sub>0.95</sub> Si <sub>0.05</sub>	1,00	0,311	0,244	1,227	5,033
SrZnSn <sub>0.9</sub> Si <sub>0.1</sub>	1,01	0,402	0,321	1,589	4,953
SrZnSn <sub>0.95</sub> Sb <sub>0.05</sub>	1,01	0,482	0,388	2,020	5,200
SrZnSn <sub>0.9</sub> Sb <sub>0.1</sub>	1,02	0,497	0,402	2,075	5,159
SrZnSn <sub>0.8</sub> Sb <sub>0.2</sub>	1,02	0,248	0,202	1,017	5,037
SrZnSn	1,02	0,253	0,205	1,057	5,153
BaZnSn	1,00	0,307	0,243	1,349	5,560
CaZnSn	1,00	0,164	0,129	0,628	4,877
YbZnSn	1,01	0,341	0,271	2,143	7,923
YZnSn	1,01	0,426	0,342	2,176	6,363
LaZnSn	1,00	0,196	0,154	0,998	6,486
SrGaSn	1,00	0,148	0,116	0,581	4,999
EuZnSn	1,03	0,400	0,331	2,150	6,501
CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	1,27	0,369	0,467	1,026	2,195
Ca <sub>0.95</sub> Sr <sub>0.05</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	1,27	0,410	0,519	1,104	2,125
Ca <sub>0.9</sub> Sr <sub>0.1</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	1,27	0,330	0,418	0,932	2,229
Ca <sub>0.95</sub> Ba <sub>0.05</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	1,27	0,420	0,532	1,181	2,219
Ca <sub>0.9</sub> Ba <sub>0.1</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	1,27	0,400	0,507	1,139	2,248
CaAl <sub>1.9</sub> Mn <sub>0.1</sub> Si <sub>2</sub>	1,29	0,390	0,510	1,215	2,384
CaAl <sub>1.8</sub> Mn <sub>0.2</sub> Si <sub>2</sub>	1,27	0,380	0,481	1,187	2,466
CaAl <sub>1.9</sub> Zn <sub>0.1</sub> Si <sub>2</sub>	1,27	0,450	0,570	1,237	2,170



Verbindung	$\varnothing_{\text{FAST}}$ / cm	$h_{\text{FAST}}$ / cm	$V$ / cm <sup>3</sup>	$m$ / g	$\rho_{\text{geo.}}$ / g/cm <sup>3</sup>
CaAl <sub>1.8</sub> Zn <sub>0.2</sub> Si <sub>2</sub>	1,26	0,470	0,586	1,271	2,168
CeCuSi	1,01	0,204	0,164	0,974	5,921
CeCuSn	1,02	0,223	0,182	1,287	7,063
CeFeSi	1,02	0,260	0,212	1,320	6,214
CeMnSi	0,99	0,226	0,174	0,960	5,516
CeNiSi	1,01	0,316	0,252	1,517	6,029
CeNiSn	1,00	0,291	0,230	1,659	7,213
LaCuSi	1,02	0,220	0,178	0,991	5,567
LaCuSn	1,00	0,192	0,151	1,051	6,968
LaNiSi	1,01	0,286	0,230	1,355	5,889
LaNiSn	1,02	0,265	0,214	1,582	7,380
CeCu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	1,01	0,247	0,198	1,270	6,428
CeCu <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub>	1,01	0,273	0,220	1,650	7,486
CeFe <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	1,02	0,258	0,209	1,298	6,216
CeMn <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	1,00	0,289	0,227	1,345	5,915
CeNi <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	1,03	0,229	0,189	1,201	6,354
CeNi <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub>	1,01	0,264	0,213	1,724	8,103
LaCu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	1,00	0,199	0,156	0,921	5,891
LaCu <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub>	1,02	0,293	0,237	1,765	7,444
LaNi <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	1,02	0,232	0,191	1,176	6,154
LaNi <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub>	1,00	0,197	0,154	1,175	7,627
SrZn <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub>	0,99	0,364	0,281	1,716	6,101

Tabelle A.6.: Umrechnung von Kraft in Sinterdruck der FAST-Anlage in Abhängigkeit vom Stempeldurchmesser des Graphit-Werkzeugs.

$\varnothing_{\text{Stempel}} / \text{mm}$	$A_{\text{Stempel}} / \text{mm}^2$	$F_{\text{sint.}} / \text{kN}$	$p_{\text{sint.}} / \text{MPa}$
10	78,54	0,79	10
10	78,54	2,36	30
10	78,54	3,93	50
10	78,54	7,85	100
12,7	126,68	1,27	10
12,7	126,68	3,80	30
12,7	126,68	6,33	50
12,7	126,68	12,67	100
15	176,71	1,77	10
15	176,71	5,30	30
15	176,71	8,84	50
15	176,71	17,67	100